MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

IV. BAND.

JAHRGANG 1883.

WIEN.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1884.

608.653-B.Neu-Per
4
1883

ÖSTERR. NATIONALBIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Vortmann, G., Über die Trennung des Nickels vom Kobalt 1

Lieben, Ad. und **Zeisel,** S., Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. II. Abhandlung: Methyläthylacroleïn und seine Derivate 10

Maly, R. und **Emich,** F., Über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen 89

Goldschmiedt, G., Über die Zersetzungsproducte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation 121

— Zur Kenntniss der Destillationsproducte des paraoxybenzoesauren Kalkes 127

Andreasch, R., Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen . . 131

Freydl, J., Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk 149

Dafert, F. W., Über eine neue Bildungsweise des Amyl-Benzols . . 153

Kretschy, M., Über die Oxydation von Kynurin und von Kynurensäure 156

Zeisel, S., Über Colchicin und Colchiceïn 162

Haitinger, L., Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium 165

Barth, L. v. und **Schreder,** J., Über das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol 176

Pastrovich, P., Über Reichenbach's Pikamar 182

— Über Coerulignol, Reichenbach's oxydirendes Princip . . . 188

Jarolimek, A., Über die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe 193

Brücke, E. v., Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaction 203

Benedikt, R., Über Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols . . . 223

Goldschmiedt, G. und **Wegscheider,** R., Über Derivate des Pyrens . 237

Wegscheider, R., Über einige Abkömmlinge der Opiansäure 262

Lieben, Ad. und **Haitinger,** L., Untersuchungen über Chelidonsäure. (Vorläufige Mittheilung) 273

Janovsky, J. V., Über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzol. (Mit 6 Holzschnitten) 276

Lippmann, E. und **Fleissner,** F., Zur Kenntniss der Azyline. (Mit 6 Holzschnitten) 284

Seite

Goldschmiedt, G., Über das Pyrenchinon 309
Abeles, M., Über Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere 325
Wroblewski, S. v., und **Olszewski,** K., Über die Verflüssigung des Sauerstoffes und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffes und Alkohols 337
Lieben, Ad. und **Haitinger,** L., Untersuchungen über Chelidonsäure. (Zweite vorläufige Mittheilung) 339
Bauer, A., Über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ 341
— Zur Kenntniss der Pimelinsäure 345
Meissl, E. und **Böcker,** F., Über die Bestandtheile der Bohnen von *Soja hispida* 349
Maly, R. und **Andreasch,** R., Studien über Caffeïn und Theobromin. (V. Abhandlung) 369
Reibenschuh, F. A., Über das Methylbiguanid und seine Verbindungen 388
Emich, F., Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen. (Mit 1 Holzschnitt) 395
— Beiträge zur Kenntniss des Biguanids 409
Wroblewski, S. v. und **Olszewski,** K., Über die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxydes 415
Wolfbauer, J. F., Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878. (Mit 1 Tafel.) 417
Skraup, Zd. H. und **Cobenzl,** A., Über α- und β-Naphtochinolin . . 436
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Bildungsweise der isomeren Bibromcampher 480
Niederist, G., Über Reichenbach's Picamar 487
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über die Einwirkung von Natrium auf Campher. (Vorläufige Mittheilung) 494
Dafert, F. W., Studien über Perjodide 496
Etti, C., Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren 512
Lieben, Ad. und **Zeisel,** S., Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. (III. Abhandlung) 531
Natterer, K., Über αγ-Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsproduct des Monochloraldehyds 539
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Verhalten der isomeren Bibromcampher gegen Salpetersäure 554
Skraup, Zd. H. und **Vortmann,** G., Über Derivate des Dipyridyls. (2. Mittheilung) 569
Benedikt, R. und **v. Schmidt,** A., Notizen über Halogenderivate . . 604
Hazura, K., Über Nitroresorcinsulfosäure. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 610
Dafert, F. W., Derivate des Amylbenzols 616
Auer v. Welsbach, C., Über die Erden des Gadolinits von Ytterby . 630
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über Oxycampher aus β-Bibromcampher 643

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Vortmann, G., Über die Trennung des Nickels vom Kobalt 1

Lieben, Ad. und **Zeisel,** S., Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. II. Abhandlung: Methyläthylacroleïn und seine Derivate 10

Maly, R. und **Emich,** F., Über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen 89

Goldschmiedt, G., Über die Zersetzungsproducte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation 121

— Zur Kenntniss der Destillationsproducte des paraoxybenzoesauren Kalkes 127

Andreasch, R., Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen . . 131

Freydl, J., Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk 149

Dafert, F. W., Über eine neue Bildungsweise des Amyl-Benzols . . 153

Kretschy, M., Über die Oxydation von Kynurin und von Kynurensäure 156

Zeisel, S., Über Colchicin und Colchiceïn 162

Haitinger, L., Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium 165

Barth, L. v. und **Schreder,** J., Über das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol 176

Pastrovich, P., Über Reichenbach's Pikamar 182

— Über Coerulignol, Reichenbach's oxydirendes Princip . . . 188

Jarolimek, A., Über die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe 193

Brücke, E. v., Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaction 203

Benedikt, R., Über Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols . . . 223

Goldschmiedt, G. und **Wegscheider,** R., Über Derivate des Pyrens . 237

Wegscheider, R., Über einige Abkömmlinge der Opiansäure 262

Lieben, Ad. und **Haitinger,** L., Untersuchungen über Chelidonsäure. (Vorläufige Mittheilung) 273

Janovsky, J. V., Über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzol. (Mit 6 Holzschnitten) 276

Lippmann, E. und **Fleissner,** F., Zur Kenntniss der Azyline. (Mit 6 Holzschnitten) 284

Seite

Goldschmiedt, G., Über das Pyrenchinon 309
Abeles, M., Über Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere 325
Wroblewski, S. v., und **Olszewski,** K., Über die Verflüssigung des Sauerstoffes und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffes und Alkohols 337
Lieben, Ad. und **Haitinger,** L., Untersuchungen über Chelidonsäure. (Zweite vorläufige Mittheilung) 339
Bauer, A., Über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ 341
— Zur Kenntniss der Pimelinsäure 345
Meissl, E. und **Böcker,** F., Über die Bestandtheile der Bohnen von *Soja hispida* 349
Maly, R. und **Andreasch,** R., Studien über Caffeïn und Theobromin. (V. Abhandlung) 369
Reibenschuh, F. A., Über das Methylbiguanid und seine Verbindungen 388
Emich, F., Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen. (Mit 1 Holzschnitt) 395
— Beiträge zur Kenntniss des Biguanids 409
Wroblewski, S. v. und **Olszewski,** K., Über die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxydes 415
Wolfbauer, J. F., Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878. (Mit 1 Tafel.) 417
Skraup, Zd. H. und **Cobenzl,** A., Über α- und β-Naphtochinolin . . 436
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Bildungsweise der isomeren Bibromcampher 480
Niederist, G., Über Reichenbach's Picamar 487
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über die Einwirkung von Natrium auf Campher. (Vorläufige Mittheilung) 494
Dafert, F. W., Studien über Perjodide 496
Etti, C., Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren 512
Lieben, Ad. und **Zeisel,** S., Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. (III. Abhandlung) 531
Natterer, K., Über αγ-Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsproduct des Monochloraldehyds 539
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Verhalten der isomeren Bibromcampher gegen Salpetersäure 554
Skraup, Zd. H. und **Vortmann,** G., Über Derivate des Dipyridyls. (2. Mittheilung) 569
Benedikt, R. und **v. Schmidt,** A., Notizen über Halogenderivate . . 604
Hazura, K., Über Nitroresorcinsulfosäure. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 610
Dafert, F. W., Derivate des Amylbenzols 616
Auer v. Welsbach, C., Über die Erden des Gadolinits von Ytterby . 630
Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über Oxycampher aus β-Bibromcampher 643

Sach-Register.

A.

Aceton: Bild. b. d. trockenen Destillation der Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk, Julian Freydl. 150—152.

— Spaltungsproduct der Chelidonsäure b. Erhitzen mit Alkalien (neben Oxalsäure), Ad. Lieben u. L. Haitinger, 274.

Äthylbiguanid: Über dasselbe u. dessen Verbindungen. Allgemeines. Darst. v. Äthylbiguanidkupfersulfat als Ausgangsverbindg. aus Kupfersulfat, Dicyandiamid und 20procentiger Äthylaminlösung bei 100°. Ausbeute nahezu theoretisch. Eig. Zus. Äthylbiguanidkupfer. Darst. Eig. Zus. Äthylbiguanid, Darst. Eig. Salze (neutrales schwefelsaures Krystallform, saures schwefelsaures, neutrales und saures salzsaures, davon Platin- und Golddoppelsalze, neutrales und saures pikrinsaures) Eig. Zus. Äthylbiguanidnickel u. schwefelsaures Äthylbiguanidnickel. Darst. Eig. Zus. Kobaltverbindg. Friedrich Emich. 395—408.

— neutrales, schwefelsaures. Kryst. Best., Pallos 402—403.

Äthyldiphenylamin: Siedepunkt, E. Lippmann u. F. Fleissner. 797.

Äthyldiphenylaminazylin: Bild. beim Einleiten v. Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Äthyldiphenylamin. Eig. Zus. Krystallform, E. Lippmann u. F. Fleissner, 797—799.

— Kryst. Best., F. Schorschmidt. 798—799.

Äthylendisulfosäure: Bild. b. d. Oxydation des Imidocarbaminthiosäure-Äthylenesters, neben Harnstoff, Rudolf Andreasch. 143—145.

Albumin der Sojabohnen: Verschiedenheit vom gewöhnlichen Albumin grosse Ähnlichkeit mit dem Erbsenalbumin. Angabe, dass es möglicher Weise ein Umwandlungsproduct des Caseïns sei. Eig. Zus. E. Meissl u. F. Böcker. (352), 358—359.

Alkohol: Über die Erstarrungstemperatur desselben, Sigm. v. Wroblewski u. K. Olszewski. 338.

Alkophyr: Über dasselbe u. über die wahre u. die sogenannte Biuretreaktion, Ernst Brücke. 203—222.

Aldehyde: Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate. II. Abhandlung: Methyläthylacroleïn und seine Derivate, Ad Lieben u. S. Zeisel. 10—87.

— Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, III. Abhandlung. Constitution des Butyrchlorals. Condensation von Monochlor aldehyd-Hydrat m. Aldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure.

Bild. v. Monochlorcrotonaldehyd, Eig. Zus. (neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen). Fähigkeit dieses Aldehyds sich noch additionell mit Cl_2 zu verbinden u. dann durch Behandlung mit Wasser in das bekannte Butyrchloralhydrat überzugehen. Eig. Zus. Vergleich mit einem Präparate, das auf anderem Wege gewonnen war. Identität, nachgewiesen durch Übereinstimmung sämmtlicher Eigenschaften bes. der Krystallform. Darst. v. Dichlorpropylen aus Butyrchloralhydrat b. Kochen des letztern mit Soda. Eig. Oxydation des Dichlorpropylens mittelst Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Bild. v. Essigsäure als Hauptproduct, wodurch der Beweis einer intakten Methylgruppe im Dichlorpropylen, sowie im Butyrchloral, sowie die Constitution des letztern gegeben erscheint. Damit ist auch die Constitution seiner Derivate, Trichlorbutylalkohol, Trichlorbuttersäure, Trichlorangelactinsäure etc., sowie die des Monochlorcrotonaldehyds aufgeklärt. Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 531—538.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns neben andern flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren. Trennung v. denselben, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 45—70.

Amenylbenzol: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser od. alkohol. Kali auf β-Bromamylbenzol (neben Diamenylbenzol). Darst. Eig. Zus. Leichte Polymerisirung b. d. Destillation. Bibromid, Constitution. Oxydation des Amenylbenzols mittelst Chromsäure in Eisessig. Bild. v. Benzoësäure, F. W. Dafert. 621—626.

Amenylbenzolbibromid: Darst. Eig., F. W. Dafert. 625.

Amidoazobenzolparasulfosäure: Über dieselbe. Darst. aus d. Nitroverbindung durch Ammonsulfhydrat. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Blei). Vergleich mit den Salzen der Säure aus sog. Echtgelb. Verschiedenheit derselben, sowie der freien Säuren. Theoretisches, J. V. Janovsky. 652—659.

Amidocampher: Bild. b. d. Reduction v. Bibrommononitrocampher mit Zinn u. Eisessig. Salzsaures Salz u. Platindoppelsalz. Eig. Zus. Identität mit dem v. Schiff erhaltenen. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 567—568.

Amidooxycampher: Bild. b. d. Reduction des Nitrooxycamphers mittelst Zinn und Essigsäure. Salzsäureverbindung. Platindoppelverbindung, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 650—651.

Amidoresorcinsulfosäure: Bild. b. d. Reduction der Nitroresorcinsulfosäure mit Zinn u. Salzsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform, K. Hazura. 613—614.

Amidulin: Identisch mit Granulose. Kleisterfiltrat u. Amylodextrin, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Ammonchelidonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Chelidonsäure, Constitution. Zersetzung durch Wasser b. 195°. Bild. v. Kohlensäure u. einem neuen neutralen Zersetzungsproducte. Einwirkung v. Brom auf Ammonchelidonsäure, Bild. v. HBr u. v. einer neuen drei-

Sach-Register.

A.

Aceton: Bild. b. d. trockenen Destillation der Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk, Julian Freydl. 150—152.

— Spaltungsproduct der Chelidonsäure b. Erhitzen mit Alkalien (neben Oxalsäure), Ad. Lieben u. L. Haitinger, 274.

Äthylbiguanid: Über dasselbe u. dessen Verbindungen. Allgemeines. Darst. v. Äthylbiguanidkupfersulfat als Ausgangsverbindg. aus Kupfersulfat, Dicyandiamid und 20procentiger Äthylaminlösung bei 100°. Ausbeute nahezu theoretisch. Eig. Zus. Äthylbiguanidkupfer. Darst. Eig. Zus. Äthylbiguanid, Darst. Eig. Salze (neutrales schwefelsaures Krystallform, saures schwefelsaures, neutrales und saures salzsaures, davon Platin- und Golddoppelsalze, neutrales und saures pikrinsaures) Eig. Zus. Äthylbiguanidnickel u. schwefelsaures Äthylbiguanidnickel. Darst. Eig. Zus. Kobaltverbindg. Friedrich Emich. 395—408.

— neutrales, schwefelsaures. Kryst. Best., Pallos 402—403.

Äthyldiphenylamin: Siedepunkt, E. Lippmann u. F. Fleissner. 797.

Äthyldiphenylaminazylin: Bild. beim Einleiten v. Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Äthyldiphenylamin. Eig. Zus. Krystallform, E. Lippmann u. F. Fleissner, 797—799.

— Kryst. Best., F. Schorschmidt. 798—799.

Äthylendisulfosäure: Bild. b. d. Oxydation des Imidocarbaminthiosäure-Äthylenesters, neben Harnstoff, Rudolf Andreasch. 143—145.

Albumin der Sojabohnen: Verschiedenheit vom gewöhnlichen Albumin grosse Ähnlichkeit mit dem Erbsenalbumin. Angabe, dass es möglicher Weise ein Umwandlungsproduct des Caseïns sei. Eig. Zus. E. Meissl u. F. Böcker. (352), 358—359.

Alkohol: Über die Erstarrungstemperatur desselben, Sigm. v. Wroblewski u. K. Olszewski. 338.

Alkophyr: Über dasselbe u. über die wahre u. die sogenannte Biuretreaktion, Ernst Brücke. 203—222.

Aldehyde: Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate. II. Abhandlung: Methyläthylacroleïn und seine Derivate, Ad Lieben u. S. Zeisel. 10—87.

— Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, III. Abhandlung. Constitution des Butyrchlorals. Condensation von Monochlor aldehyd-Hydrat m. Aldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure.

Bild. v. Monochlorcrotonaldehyd, Eig. Zus. (neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen). Fähigkeit dieses Aldehyds sich noch additionell mit Cl_2 zu verbinden u. dann durch Behandlung mit Wasser in das bekannte Butyrchloralhydrat überzugehen. Eig. Zus. Vergleich mit einem Präparate, das auf anderem Wege gewonnen war. Identität, nachgewiesen durch Übereinstimmung sämmtlicher Eigenschaften bes. der Krystallform. Darst. v. Dichlorpropylen aus Butyrchloralhydrat b. Kochen des letztern mit Soda. Eig. Oxydation des Dichlorpropylens mittelst Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Bild. v. Essigsäure als Hauptproduct, wodurch der Beweis einer intakten Methylgruppe im Dichlorpropylen, sowie im Butyrchloral, sowie die Constitution des letztern gegeben erscheint. Damit ist auch die Constitution seiner Derivate, Trichlorbutylalkohol, Trichlorbuttersäure, Trichlorangelactinsäure etc., sowie die des Monochlorcrotonaldehyds aufgeklärt. Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 531—538.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns neben andern flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren. Trennung v. denselben, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 45—70.

Amenylbenzol: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser od. alkohol. Kali auf β-Bromamylbenzol (neben Diamenylbenzol). Darst. Eig. Zus. Leichte Polymerisirung b. d. Destillation. Bibromid, Constitution. Oxydation des Amenylbenzols mittelst Chromsäure in Eisessig. Bild. v. Benzoësäure, F. W. Dafert. 621—626.

Amenylbenzolbibromid: Darst. Eig., F. W. Dafert. 625.

Amidoazobenzolparasulfosäure: Über dieselbe. Darst. aus d. Nitroverbindung durch Ammonsulfhydrat. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Blei). Vergleich mit den Salzen der Säure aus sog. Echtgelb. Verschiedenheit derselben, sowie der freien Säuren. Theoretisches, J. V. Janovsky. 652—659.

Amidocampher: Bild. b. d. Reduction v. Bibrommononitrocampher mit Zinn u. Eisessig. Salzsaures Salz u. Platindoppelsalz. Eig. Zus. Identität mit dem v. Schiff erhaltenen. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 567—568.

Amidooxycampher: Bild. b. d. Reduction des Nitrooxycamphers mittelst Zinn und Essigsäure. Salzsäureverbindung. Platindoppelverbindung, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 650—651.

Amidoresorcinsulfosäure: Bild. b. d. Reduction der Nitroresorcinsulfosäure mit Zinn u. Salzsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform, K. Hazura. 613—614.

Amidulin: Identisch mit Granulose. Kleisterfiltrat u. Amylodextrin, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Ammonchelidonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Chelidonsäure, Constitution. Zersetzung durch Wasser b. 195°. Bild. v. Kohlensäure u. einem neuen neutralen Zersetzungsproducte. Einwirkung v. Brom auf Ammonchelidonsäure, Bild. v. HBr u. v. einer neuen drei-

basischen 2Br haltenden Säure. Reactionen, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 275.

Ammonchelidonsäure: Überführung in Oxypyridin b. Erhitzen unter Abspaltung v. Wasseru. Kohlensäure. Constitution (wahrscheinl. Oxypyridindicarbonsäure vielleicht m. noch chem. gebund. Wasser), Ad. Lieben u. L. Haitinger. 339.

Ammoniak: Einwirkg. desselben auf Propionaldehyd (Synthetische Darstellung der Parvolins), siehe auch Propionaldehyd. Alfred Waage. 708—732.

Amylbenzol: Über eine neue Bildungsweise desselben, nämlich b. d. Einwirkg. v. Zinkäthyl auf Benzotrichlorid (neben Äthylen). Bildungsgleichung. F. W. Dafert. 153—155.

— Derivate desselben. Bereitung von Amylbenzol aus Zinkäthyl und Benzylidenchlorid in Benzollösung. Reinigung. Als Nebenproduct bildet sich ein über 360° siedendes Öl $C_{22}H_{30}$ vielleicht ein Diamylphenyl. Reinigung. Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Amylbenzol. Bild. einer Monosulfosäure, Baryumsalz. Einwirkg. v. Salpetersäure. Bild. v. flüchtigen, theils öligen, theils festen Nitroproducten, welche durch Reduction in Amidoproducte u. Farbstoffe übergeführt werden. Einwirkg. v. Brom in der Siedhitze, Bild. v. β-Bromamylbenzol, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Wasser auf das Bromid, Bild. eines Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ vielleicht neben Polymeren, die reichlicher b. d. Einwirkung v. alkohol. Kali auf Bromamylbenzol entstehen. Darst. Eig. Zus. des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ der Amenylbenzol genannt wird, leichte Polymerisirung beim Destilliren. Bildung von Diamenylbenzol, Eig. Zus. Constitutionsformeln beider Kohlenwasserstoffe. Bibromid des Amenylbenzols. Oxydation des Amenylbenzols mit Chromsäure in Eisessig. Bild. v. Benzoësäure, Oxydation des Diamenylbenzols, Bild. derselben Säure, jedoch auch noch eines krystallinischen, furchtbar riechenden u. die Augen heftigst angreifenden Körpers, dessen Constitution noch nicht erforscht wurde. Schlussbetrachtungen, F. W. Dafert. 616—629.

Amylbenzolmonosulfosäure: Darst. Baryumsalz, F. W. Dafert 617 bis 618.

Amylen, gebromtes: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser auf Dibromcapronsäure. Eig. Zus., Ad. Lieben u. S. Zeisel. 81.

Amylodextrin: Identisch mit Amidulin. Kleisterfiltrat, Granulose, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Angelactinsäure, siehe Trichlorangelactinsäure.

Anilin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid (neben CO_2 u. Phenylamidoisäthionsäure). Rudolf Andreasch. 137—139.

— Derivate desselben s. Azyline und p-Nitro-Dimethyl- und Äthylanilin.

Anisolorthosulfosäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthers des Dioxyphenyldisufids. Eig. Einwirkg. v. schmelzendem Kali, Bild. v. Brenzkatechin, Ludwig Haitinger. 173—174.

— Chlorid derselben. Darst. Eig. Zus. Überführung durch Reduction in den Dimethyläther des Dioxy-phenyl-Disulfid. Ludwig Haitinger. 175.

Apocolchicein: Neue Base aus Colchicein durch Erhitzen m. starker HCl auf 110—120° neben Chlormethyl gebildet. Eig. Reactionen. Einwirkg. v. rauchender Salzsäure. Bild. einer amorphen, braungelben, sauren Substanz, die auch durch Erhitzen m. conc. Schwefelsäure entsteht. Bild. v. Trimethylamin b. d. trockenen Destillation d. Apocolchiceïns. Bild. einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch Bleizucker fällbaren u. v. Eisenchlorid violettroth gefärbt werdenden Substanz b. Erhitzen mit Ätzkali, S. Zeisel. 162—164.

Arbutin: Über dasselbe. Historisches. Theoretisches. Kritik der Einwände gegen die Arbutinformel von Hlasiwetz u. Habermann $C_{25}H_{34}O_{14}$ Darstellung des Arbutins. Krystallwasserbestimmungen. Nachweis, dass das Arbutin krystallwasserfrei ebenso begierig Wasser aus der Luft anzieht, als es krystallwasserhältig an nicht mit Feuchtigkeit gesättigte Luft Wasser abgibt. Verhalten des Arbutins in höherer Temp. Nachweis, dass das Arbutin schon weit unter 170° Hydrochinon u. Methylhydrochinon verliert und dass schliesslich Glucosan zurückbleibt, während b. d. trockenen Destillation Hydrochinon, Methylhydrochinon u. die bekannten Zersetzungsproducte der Zuckerarten auftreten. Schmelzpunkt. Nachweis, dass die verschiedenen Arbutinfractionen stets zwei Schmelzpunkte zeigen. Der erste zwischen 144° u. 146° liegende kommt dem bei 100° im Vacuum getrockneten Präparate zu, der zweite bei 162° dem geschmolzenen u. wieder erkalteten Präparate, der erste ist wohl der Schmelzpunkt des eigentlichen Arbutins, der zweite der eines constant zusammengesetzten Gemisches. Zusammensetzung. Die Analyse der verschiedenen Fractionen gab auch diesmal Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ übereinstimmen. Vergleich mit anderen Analysen. Möglichkeit, dass auch ein Arbutin von der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ existirt. Verhalten des Arbutins beim Kochen mit Wasser u. Thierkohle. Nachweis, dass es sich dabei schon zerlegt in Hydrochinon, Methylhydrochinon und Zucker. Dies geschieht noch leichter beim Kochen mit verdünnter Essigsäure. Spaltung des Arbutins mittelst stark verdünnter Schwefelsäure. Auch hiebei wurde das Auftreten von Methylhydrochinon neben Hydrochinon in erheblichen Mengen beobachtet. Aus allem folgt, dass das Arbutin, welches v. Hlasiwetz u. Habermann, sowie v. Habermann im vorliegenden Falle untersucht wurde, nach der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ zusammengesetzt, kein Gemisch ist u. höchst wahrscheinlich eine Verbindung von Hydrochinon u. Methylhydrochinon mit Rohrzucker oder

Sach-Register.

A.

Aceton: Bild. b. d. trockenen Destillation der Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk, Julian Freydl. 150—152.

— Spaltungsproduct der Chelidonsäure b. Erhitzen mit Alkalien (neben Oxalsäure), Ad. Lieben u. L. Haitinger, 274.

Äthylbiguanid: Über dasselbe u. dessen Verbindungen. Allgemeines. Darst. v. Äthylbiguanidkupfersulfat als Ausgangsverbindg. aus Kupfersulfat, Dicyandiamid und 20procentiger Äthylaminlösung bei 100°. Ausbeute nahezu theoretisch. Eig. Zus. Äthylbiguanidkupfer. Darst. Eig. Zus. Äthylbiguanid, Darst. Eig. Salze (neutrales schwefelsaures Krystallform, saures schwefelsaures, neutrales und saures salzsaures, davon Platin- und Golddoppelsalze, neutrales und saures pikrinsaures) Eig. Zus. Äthylbiguanidnickel u. schwefelsaures Äthylbiguanidnickel. Darst. Eig. Zus. Kobaltverbindg. Friedrich Emich. 395—408.

— neutrales, schwefelsaures. Kryst. Best., Pallos 402—403.

Äthyldiphenylamin: Siedepunkt, E. Lippmann u. F. Fleissner. 797.

Äthyldiphenylaminazylin: Bild. beim Einleiten v. Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Äthyldiphenylamin. Eig. Zus. Krystallform, E. Lippmann u. F. Fleissner, 797—799.

— Kryst. Best., F. Schorschmidt. 798—799.

Äthylendisulfosäure: Bild. b. d. Oxydation des Imidocarbaminthiosäure-Äthylenesters, neben Harnstoff, Rudolf Andreasch. 143—145.

Albumin der Sojabohnen: Verschiedenheit vom gewöhnlichen Albumin grosse Ähnlichkeit mit dem Erbsenalbumin. Angabe, dass es möglicher Weise ein Umwandlungsproduct des Caseïns sei. Eig. Zus. E. Meissl u. F. Böcker. (352), 358—359.

Alkohol: Über die Erstarrungstemperatur desselben, Sigm. v. Wroblewski u. K. Olszewski. 338.

Alkophyr: Über dasselbe u. über die wahre u. die sogenannte Biuretreaktion, Ernst Brücke. 203—222.

Aldehyde: Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate. II. Abhandlung: Methyläthylacroleïn und seine Derivate, Ad Lieben u. S. Zeisel. 10—87.

— Über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, III. Abhandlung. Constitution des Butyrchlorals. Condensation von Monochlor aldehyd-Hydrat m. Aldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure.

Bild. v. Monochlorcrotonaldehyd, Eig. Zus. (neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen). Fähigkeit dieses Aldehyds sich noch additionell mit Cl_2 zu verbinden u. dann durch Behandlung mit Wasser in das bekannte Butyrchloralhydrat überzugehen. Eig. Zus. Vergleich mit einem Präparate, das auf anderem Wege gewonnen war. Identität, nachgewiesen durch Übereinstimmung sämmtlicher Eigenschaften bes. der Krystallform. Darst. v. Dichlorpropylen aus Butyrchloralhydrat b. Kochen des letztern mit Soda. Eig. Oxydation des Dichlorpropylens mittelst Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Bild. v. Essigsäure als Hauptproduct, wodurch der Beweis einer intakten Methylgruppe im Dichlorpropylen, sowie im Butyrchloral, sowie die Constitution des letztern gegeben erscheint. Damit ist auch die Constitution seiner Derivate, Trichlorbutylalkohol, Trichlorbuttersäure, Trichlorangelactinsäure etc., sowie die des Monochlorcrotonaldehyds aufgeklärt. Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 531—538.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns neben andern flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren. Trennung v. denselben, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 45—70.

Amenylbenzol: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser od. alkohol. Kali auf β-Bromamylbenzol (neben Diamenylbenzol). Darst. Eig. Zus. Leichte Polymerisirung b. d. Destillation. Bibromid, Constitution. Oxydation des Amenylbenzols mittelst Chromsäure in Eisessig. Bild. v. Benzoësäure, F. W. Dafert. 621—626.

Amenylbenzolbibromid: Darst. Eig., F. W. Dafert. 625.

Amidoazobenzolparasulfosäure: Über dieselbe. Darst. aus d. Nitroverbindung durch Ammonsulfhydrat. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Blei). Vergleich mit den Salzen der Säure aus sog. Echtgelb. Verschiedenheit derselben, sowie der freien Säuren. Theoretisches, J. V. Janovsky. 652—659.

Amidocampher: Bild. b. d. Reduction v. Bibrommononitrocampher mit Zinn u. Eisessig. Salzsaures Salz u. Platindoppelsalz. Eig. Zus. Identität mit dem v. Schiff erhaltenen. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 567—568.

Amidooxycampher: Bild. b. d. Reduction des Nitrooxycamphers mittelst Zinn und Essigsäure. Salzsäureverbindung. Platindoppelverbindung, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 650—651.

Amidoresorcinsulfosäure: Bild. b. d. Reduction der Nitroresorcinsulfosäure mit Zinn u. Salzsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform, K. Hazura. 613—614.

Amidulin: Identisch mit Granulose. Kleisterfiltrat u. Amylodextrin, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Ammonchelidonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Chelidonsäure, Constitution. Zersetzung durch Wasser b. 195°. Bild. v. Kohlensäure u. einem neuen neutralen Zersetzungsproducte. Einwirkung v. Brom auf Ammonchelidonsäure, Bild. v. HBr u. v. einer neuen drei-

basischen 2Br haltenden Säure. Reactionen, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 275.

Ammonchelidonsäure: Überführung in Oxypyridin b. Erhitzen unter Abspaltung v. Wasseru. Kohlensäure. Constitution (wahrscheinl. Oxypyridindicarbonsäure vielleicht m. noch chem. gebund. Wasser), Ad. Lieben u. L. Haitinger. 339.

Ammoniak: Einwirkg. desselben auf Propionaldehyd (Synthetische Darstellung der Parvolins), siehe auch Propionaldehyd. Alfred Waage. 708—732.

Amylbenzol: Über eine neue Bildungsweise desselben, nämlich b. d. Einwirkg. v. Zinkäthyl auf Benzotrichlorid (neben Äthylen). Bildungsgleichung. F. W. Dafert. 153—155.

— Derivate desselben. Bereitung von Amylbenzol aus Zinkäthyl und Benzylidenchlorid in Benzollösung. Reinigung. Als Nebenproduct bildet sich ein über 360° siedendes Öl $C_{22}H_{30}$ vielleicht ein Diamylphenyl. Reinigung. Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Amylbenzol. Bild. einer Monosulfosäure, Baryumsalz. Einwirkg. v. Salpetersäure. Bild. v. flüchtigen, theils öligen, theils festen Nitroproducten, welche durch Reduction in Amidoproducte u. Farbstoffe übergeführt werden. Einwirkg. v. Brom in der Siedhitze, Bild. v. β-Bromamylbenzol, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Wasser auf das Bromid, Bild. eines Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ vielleicht neben Polymeren, die reichlicher b. d. Einwirkung v. alkohol. Kali auf Bromamylbenzol entstehen. Darst. Eig. Zus. des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ der Amenylbenzol genannt wird, leichte Polymerisirung beim Destilliren. Bildung von Diamenylbenzol, Eig. Zus. Constitutionsformeln beider Kohlenwasserstoffe. Bibromid des Amenylbenzols. Oxydation des Amenylbenzols mit Chromsäure in Eisessig. Bild. v. Benzoësäure, Oxydation des Diamenylbenzols, Bild. derselben Säure, jedoch auch noch eines krystallinischen, furchtbar riechenden u. die Augen heftigst angreifenden Körpers, dessen Constitution noch nicht erforscht wurde. Schlussbetrachtungen, F. W. Dafert. 616—629.

Amylbenzolmonosulfosäure: Darst. Baryumsalz, F. W. Dafert 617 bis 618.

Amylen, gebromtes: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser auf Dibromcapronsäure. Eig. Zus., Ad. Lieben u. S. Zeisel. 81.

Amylodextrin: Identisch mit Amidulin. Kleisterfiltrat, Granulose, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Angelactinsäure, siehe Trichlorangelactinsäure.

Anilin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid (neben CO_2 u. Phenylamidoisäthionsäure). Rudolf Andreasch. 137—139.

— Derivate desselben s. Azyline und p-Nitro-Dimethyl- und Äthylanilin.

Anisolorthosulfosäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthers des Dioxyphenyldisufids. Eig. Einwirkg. v. schmelzendem Kali, Bild. v. Brenzkatechin, Ludwig Haitinger. 173—174.

— Chlorid derselben. Darst. Eig. Zus. Überführung durch Reduction in den Dimethyläther des Dioxy-phenyl-Disulfid. Ludwig Haitinger. 175.

Apocolchicein: Neue Base aus Colchicein durch Erhitzen m. starker HCl auf 110—120° neben Chlormethyl gebildet. Eig. Reactionen. Einwirkg. v. rauchender Salzsäure. Bild. einer amorphen, braungelben, sauren Substanz, die auch durch Erhitzen m. conc. Schwefelsäure entsteht. Bild. v. Trimethylamin b. d. trockenen Destillation d. Apocolchiceïns. Bild. einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch Bleizucker fällbaren u. v. Eisenchlorid violettroth gefärbt werdenden Substanz b. Erhitzen mit Ätzkali, S. Zeisel. 162—164.

Arbutin: Über dasselbe. Historisches. Theoretisches. Kritik der Einwände gegen die Arbutinformel von Hlasiwetz u. Habermann $C_{25}H_{34}O_{14}$ Darstellung des Arbutins. Krystallwasserbestimmungen. Nachweis, dass das Arbutin krystallwasserfrei ebenso begierig Wasser aus der Luft anzieht, als es krystallwasserhältig an nicht mit Feuchtigkeit gesättigte Luft Wasser abgibt. Verhalten des Arbutins in höherer Temp. Nachweis, dass das Arbutin schon weit unter 170° Hydrochinon u. Methylhydrochinon verliert und dass schliesslich Glucosan zurückbleibt, während b. d. trockenen Destillation Hydrochinon, Methylhydrochinon u. die bekannten Zersetzungsproducte der Zuckerarten auftreten. Schmelzpunkt. Nachweis, dass die verschiedenen Arbutinfractionen stets zwei Schmelzpunkte zeigen. Der erste zwischen 144° u. 146° liegende kommt dem bei 100° im Vacuum getrockneten Präparate zu, der zweite bei 162° dem geschmolzenen u. wieder erkalteten Präparate, der erste ist wohl der Schmelzpunkt des eigentlichen Arbutins, der zweite der eines constant zusammengesetzten Gemisches. Zusammensetzung. Die Analyse der verschiedenen Fractionen gab auch diesmal Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ übereinstimmen. Vergleich mit anderen Analysen. Möglichkeit, dass auch ein Arbutin von der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ existirt. Verhalten des Arbutins beim Kochen mit Wasser u. Thierkohle. Nachweis, dass es sich dabei schon zerlegt in Hydrochinon, Methylhydrochinon und Zucker. Dies geschieht noch leichter beim Kochen mit verdünnter Essigsäure. Spaltung des Arbutins mittelst stark verdünnter Schwefelsäure. Auch hiebei wurde das Auftreten von Methylhydrochinon neben Hydrochinon in erheblichen Mengen beobachtet. Aus allem folgt, dass das Arbutin, welches v. Hlasiwetz u. Habermann, sowie v. Habermann im vorliegenden Falle untersucht wurde, nach der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ zusammengesetzt, kein Gemisch ist u. höchst wahrscheinlich eine Verbindung von Hydrochinon u. Methylhydrochinon mit Rohrzucker oder

einer isomeren Zuckerart ist. Constitutionsformel, J. Habermann. 753—786.

Azobenzol: Über Nitro- u. Amidoderivate desselben. Durch Nitrirung v. Azobenzolparasulfosäure entstehen zwei Mononitrosäuren, eine leichter lösliche, schon beschriebene Meta- u. eine schwerer lösliche Parasäure. Darst. Reinigung. Eig. Zus. der letzteren. Salze. (Kalium, Natrium, Baryum, Silber, Blei). Überführung der Paranitroazobenzolparasulfosäure in die entsprechende Amidosäure. Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Silber). Beim Abbau liefern sowohl die Nitro- als Amidosäure neben Sulfanilsäure, Paraphenylendiamin, womit die Stellungsfrage gelöst erscheint. Schlussbetrachtungen, J.V. Janovsky. 276—283. Siehe auch Amidoazobenzolparasulfosäure.

Azyline: Zur Kenntniss derselben. Correctur der früheren Formel, die jetzt um H_2 reicher wird. Beleganalysen des Dimethyl-Diäthyl-Dipropylanilinazylins. Krystallform des Diäthylanilinazylins. Derivate der Azyline. Chloroplatinat des Dimethylanilinazylins, Darst. Eig. Zus. Chloroplatinat des Diäthylanilinazylins. Eig. Zus. Krystallform. Ferrocyanwasserstoffsaures Diäthylanilinazylin, Darst. Eig. Zus. Picrat des Dipropyl- u. Diamylanilinazylins. Darst. Eig. Zus. Perjodide der Azyline. Allgem. über Darst. u. Eig. ders. Auffassung ders. als Additionsproducte. Diäthyl-Dipropyl-Dibutyl-Diamylanilinazylin-Perjodid. Eig. Zus. ders. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf die Azyline. Bild. v. Nitroproducten; aus Dimethylanilinazylin, Paranitrodimethylanilin. (Darst. Eig. Zus.) Aus Diäthylanilinazylin, Paranitrodiäthylanilin, das zum Vergleich der Identität auch aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt wurde. Eig. Zus. Krystallform. Chloroplatinat, Eig. Zus. Krystallform. Theoretisches. Parastellung des Stickstoffs in den Azylinen zur NR_2 Gruppe. Einwirkg. v. Wasserstoff im Entstehungszustande auf Diäthylanilinazylin. Bild. v. Diäthylparaphenylendiamin, das zur Controle auch aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt, nur mit ersteren identisch befunden wurde. Eig. Zus. Chloroplatinat. Darst. Eig. Zus. Krystallform des letztern. Einwirkg. der Alkyljodide auf die Azyline, zunächst von Jodäthyl auf Diäthylanilinazylin. Bild. des Jodhydrates des Tetraäthylphenylendiamin. Darst. Eig. Zus. desJodhydrates und d. freien Base. Krystallform der letzteren, salzsaure Platindoppelverbindung. Eig. Zus. Krystallform. Quecksilberdoppelverbindg. Eig. Zus. Krystallform. Vergleich der freien Base mit synthetischem Tetraäthylphenylendiamin, Identität constatirt. Perjodid. Darst. Eig. Zus. Ähnliches Verhalten v. Jodmethyl gegen Diäthylanilinazylin u. v. Jodäthyl gegen Dimethylanilin- und Dipropylanilinazylin. Schlussbetrachtungen, E. Lippmann u. F. Fleissner. 284—308.

— Zur Kenntniss derselben. (III. Mittheilung). Einwirkg. v. Methyljodid auf Diäthylanilinazylin (1 : 4) im geschlossenem Rohre bei 100°. Bild. des Dijodmethylats des Dimethyldiäthylparaphenylendiamins. (Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid). Eig. Zus. Jodcadmium-

Doppelverbindung. Überführung des Jodids durch Silberoxyd in eine ölige, stark alkalische, ätzende Ammoniumbase, das Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumoxydhydrat. Chloroplatinat, Goldsalz, Pikrat. Synthese dieser Ammoniumbase aus Diäthylparaphenylendiamin, welches mittelst Holzgeist u. Salzsäure bei 200° zunächst in das noch nicht bekannte Dimethyldiäthylparaphenylendiamin (Eig. Zus.) übergeführt wurde, das nun neuerdings mit Jodmethyl behandelt, das oben beschriebene Ammoniumjodid u. die betreffende Ammoniumbase, deren Identität durch Vergleich des Chloroplatinats u. Pikrats erwiesen wurde, lieferte. Oxydation des Diäthylanilinazylins mittelst Kaliumpermanganat, Bild. v. Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, während bei der Oxydation mit Chromsäure spärlich gelbe Nadeln gebildet werden, die wahrscheinlich Chinon sind. Verhalten des Diäthylanilinazylins gegen Salpetersäure v. 1:5 Bild. v. Dinitrodiäthylanilin. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Identificirung mit dem von P. v. Romburgh dargestellten, indem es wie dieses durch kochende Lauge in 1:2:4 Dinitrophenol- u. Diäthylamin (neben etwas Ammoniak) gespalten wurde; daraus Constitution. Azyline der tertiären Diphenylamine. Methyldiphenylaminazylin, Bild. b. d. Einwirkg. von Stickoxyd auf Methyldiphenylamin. Eig. Zus. Äthyldiphenylaminazylin. Bild. wie die der vorigen Verbindung aus Äthyldiphenylamin (Siedepunkt dieses letztern wurde bei 285—287° gefunden, entgegen den bisherigen Angaben 295 bis 297°). Eig. Zus. Krystallform. Allgemeine Charakteristik der in diese Reihe gehörigen Azyline, E. Lippmann u. F. Fleissner. 788 bis 799.

B.

Basen: Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden. Spaltung der Carbamidsulfonessigsäure durch Barythydrat in Harnstoff u. Sulfonessigsäure (Beweis für die Richtigkeit der seither angenommenen Constitution). Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns, Bild. v. Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid. Eig. Zus. Einwirkg. v. Barythydrat auf letztere Verbindung. Bild. v. Kohlensäure, Anilin und Plenylamidoisäthionsäure (Phenyltaurin), Eig. Zus. Constitution, Salze (Baryum, Kalium). Bild. u. Oxydation d. Imidocarbaminthiosäureäthylenesters. Darst. aus Äthylenbromid u. Thioharnstoff. Eig. Zus. Constitution. Oxydation desselb. Bild. v. Harnstoff- u. Äthylendisulfonsäure. Eig. Zus. Theoretisches, Rudolf Andreasch. 131—148.

Benzoësäure: Bild. b. d. Oxydation von β-Phenylpyridin neben Nicotinsäure. Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 458—459.

— Bild. b. d. Oxydation des Amenyl- u. Diamenylbenzols. F. W. Dafert. 626.

Benzol: Bild. b. d. trockenen Destillation d. Weinsäure mit überschüssigem Kalk, Julian Freydl. 151.

Benzol; Üb. Chlor- u. Bromoxylderivate dess. Zweck d. Arbeit. I. Derivate des Resorcins. Darst. v. Trichlorresorcin, Überführung durch Brom in Trichlorresorcinbrom. Eig. Zus. Rückverwandlung durch Natriumbisulfit oder Zinn u. Salzsäure in Trichlorresorcin. Zersetzung beim Erhitzen. Darst. v. Tribromresorcin, Überführung durch Behandeln mit Chlor in Monochlordibromresorcin-Chlorbrom. Eig. Zus. Letzteres gibt b. Behandeln m. Natriumbisulfit. Monochlordibromresorcin (Eig. Zus.) u. b. Erhitzen auf 175° nur Brom ab, indem Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon gebildet wird. Eig. Zus. Das Chinon gibt mit Zinn u. Salzsäure erwärmt Dichlordibromtetraoxydiphenyl (Eig. Zus.) Verhalten des Chinons b. Erhitzen auf 220—230. Vergleichende Zusammenstellung des Verhaltens der bisher bekannten vier Pentahalogenresorcine beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. II. Derivate des Phenols. Nachweis, dass im käuflichen Trichlorphenol etwas Tetrachlorbenzol enthalten sei, Erklärung des Vorkommens, Constitution des Tetrachlorbenzols. Einwirkg. v. Chlor auf Trichlorphenol, Bild. v. Trichlorphenolchlor. Eig. Zus. Krystallform. Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Rückbildung v. Trichlorphenol, daneben Bild. v. Chloranil. Einwirkg. v. Brom auf Trichlorphenol. Bild. v. Trichlorphenolbrom. Eig. Zus. Verhalten des letztern beim. Erhitzen. Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Bild. v. Trichlorbromphenol (Zus.) Einwirkung v. Chlor auf Tribromphenol. Bild. v. Tribromphenolbrom, Monochlordibromphenolbrom, Dichlormonobromphenolbrom vielleicht neben noch chlorreicheren Producten, also theilweises Verdrängen des am Benzolkerne gebundenen Brom, ähnlich wie es b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Tribromresorcin beobachtet wurde, Rudolf Benedikt. 223 bis 236. S. auch Azobenzol.

Bibromcampher: Bildungsweise der isomeren. Historisches. Beschreibung der Darstellungsmethoden. Neuere Versuche u. genaue Angaben der Verhältnisse, welche bei der Darstellung v. α- u. β-Bibromcampher einzuhalten sind. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 480—486.

Bibromcampher isomere: Verhalten derselb. gegen Salpetersäure. Gänzliche Verschiedenheit v. α- u. β-Bibromcampher gegen dieses Reagens, indem ersterer Champhoron- und Hydrooxycamphoronsäure neben Bromdinitromethan liefert (neben Producten vollständiger Zersetzung), während der letztere im Wesentlichen ein Mononitroproduct gibt, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 554—568.

α-Bibromcampher: Einwirkg. v. concentrirter Salpetersäure. Bild. v. nichtflüchtigen und flüchtigen Producten. Trennung. I. Nichtflüchtige: 1. farblose bei 87—88° schmelzende Krystalle. Eig. Zus. Formel $C_{24}H_{33}BrN_4O_{12}$, nicht näher charakterisirt; 2. Champhoronsäure. Eig. Baryumsalz; 3. Hydrooxycamphoronsäure, Eig. Zus. saures Ammonsalz; 4. geringe Mengen nicht krystallisirter Substanz. Trennung dieser Körper. II. flüchtige. 1. Monobromdinitromethan, Eig. Zus. Kaliumsalz, Eig. Zus. Krystallform. 2. Tetrabromkohlenstoff. Eig. Zus. (zum Theil

wohl v. Zersetzung des Monobromdinitromethan herrührend), dagegen wurde niemals das v. Losanitsch beschriebene Dibromdinitromethan erhalten, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 554—566.

β-Bibromcampher: Einwirkg. v. conc. Salpetersäure, Bild. v. Bibrommononitrocampher. Eig. Krystallform (daraus Amidocampher, Salzsäure- u. Platindoppelverbindung. Eig. Zus.) neben etwas Oxalsäure u. geringen Mengen schmieriger Substanz, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 566 bis 568.

Bibromcapronaldehyd, siehe Dibromcapronaldehyd.

Bibrommononitrocampher: Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf β-Bibromcampher. Reinigung. Eig. Krystallform. Überführung in Amidocampher durch Behandlung mit Zinn u. Eisessig, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 566—567.

— Kryst. Best., v. Zepharovich. 567.

Biguanid: Beiträge zur Kenntniss dess. Richtigstellung der Angaben v. Rathke über das Sättigungsvermögen des Biguanids gegen Säuren u. über die angebliche Änderung dieses Sättigungsvermögens durch den Eintritt v. Kupfer, also des Biguanidkupfers. Nachweis, dass das Biguanid ebenso wie seine Kupferverbindung als einsäurige Basen zu bezeichnen sind, da erst zwei Mol. derselben ein Mol. der zweibasischen Schwefelsäure zu neutralisiren vermögen. Analysen des neutralen u. sauren Biguanidsulfats. Zersetzung des Biguanids beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 210°, wobei es unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure u. Ammoniak gespalten wird. Constitution, Friedrich Emich. 409—414.

— siehe Methyl- u. Äthylbiguanid.

Biuretreaction: Über die wahre u. die sogenannte u. über Alkophyr, Ernst Brücke. 203—222.

Blauöl, siehe Cörulignol.

Botryogen: Verschiedenheit desselben v. Römerit u. natürlichem Magnesia-Eisenvitriol. Kryst. Best., J. Blaas. 833—834, 844—846.

— — Kryst. Best., J. Blaas. 845—846.

Brenzkatechin: Bild. aus Anisolorthosulfosäure b. Schmelzen derselb. mit KHO, Ludwig Haitinger. 174.

β-Bromamylbenzol: Bild. b. d. Einwirkg. v. Brom auf Amylbenzol in der Siedehitze. Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Wasser oder alkohol. Kalilauge auf das Bromür. Bild. v. Amenylbenzol u. Diamenylbenzol, F. W. Dafert. 620—625.

Bromdijodphloroglucin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Jodkalium auf Phloroglucin (2—2½ : 1) in siedender wässeriger Lösung. Darst. Eig. Zus., R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 605—606.

Bromopiansäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Brom auf Triopianid identisch mit der Säure v. Prinz. Eig. Zus. Baryumsalz, Rudolf Wegscheider. 267—269.

Butenylglycerin: Bild. aus Crotonylalkohol, einem Reductionsproducte des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds, durch das Bromadditionsproduct und Behandeln dieses mit Wasser. Conrad Natterer. 543—545.

Buttersäure, siehe Trichlorbuttersäure.

Butylalkohol (normal): Bild. b. d. Reduction des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben Crotonylalkohol u. Spuren v. Normalbutyraldehyd) Trennung v. diesen Substanzen. Siedep. Überführung in Normalbutylbromid durch HBr. Siedep. Zus.. Conrad Natterer. 543—545.

Butylalkohol, s. Trichlorbutylalkohol.

Butyraldehyd (normal): Bild. in geringen Mengen b. d. Reduction des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds mittelst Eisenfeile u. Essigsäure, Conrad Natterer. 544.

— siehe auch $\alpha\gamma$-Dichlor-$\alpha\beta$-Dibrombutyraldehyd und Trichlornormalbutyraldehyd.

Butyrchloral Constitution dess.: Bild. aus Monochlorcrotonaldehyd durch Addition von Cl_2. Bild. eines Hydrats, Identität dess. mit dem schon früher bekannten auf andere Weise dargestellten, bes. documentirt durch die Übereinstimmung der Krystallform. Eig. Zus. Darst. von Dichlorpropylen daraus durch Kochen mit Soda, Oxydation d. Dichlorpropylens mittelst Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Bild v. Essigsäure als Hauptproduct, wodurch der Beweis einer intacten Methylgruppe im Dichlorpropylen u. im Butyrchloral, sowie die Constitution des letzteren gegeben erscheint. Ansichten über die Entstehung dess. bei der gewöhnlichen Bereitung aus Aldehyd od. Paraldehyd u. Chlor, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 531—538.

C.

Cadmiumsulfat basisches: Bild. eines v. const. Zusammensetzung b. Fällen, v. neutralem Sulfat mit Ammoniak od. Soda, J. Habermann. 787.

Caffeïdin: Bild. b. Kochen wässeriger Caffeïdincarbonsäurelösungen unter Entwicklung von Kohlensäure. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird es in weissen Nadeln d. Sulfats abgeschieden. Vortheilhafteste Methode der Darstellung v. Caffeïdin. Oxydation dess. mittelst Chromsäure, Bild. v. Dimethyloxamid während aus Caffeïn unter diesen Umständen Colestrophan entsteht. Dadurch ist das Kohlenstoffatom bestimmt erkannt, das im Caffeïn noch, im Caffeïdin nicht mehr enthalten ist. Daneben Bild. v. 2 Mol. Kohlensäure, Methylamin u. Ammoniak. Zersetzungsgleichung, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 375—376, 381—382.

Caffeïdincarbonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Alkalien auf Caffeïn bei gewöhnlicher (höchstens 30° C. erreichender) Temperatur. Abscheidung der Säure am besten als Kupfersalz. Verfahren. Eig. Zus. des Cu-Salzes, freie Säure. Darst. Eig. Zus. Salze (Calcium, Baryum, Zink, Cadmium, Mangan, Silber, Blei, Kalium), Quecksilberchloridverbindung.

Zersetzung der Säure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Caffeïdin und Kohlensäure, woraus sich die einfachste und bequemste Methode zur Darstellung von Caffeïdin ergibt, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 369—378.

Caffeïn u. Theobromin: Studien über dieselben. V. Abhandlung, Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Caffeïn; Caffeïdincarbonsäure. Historisches. Bildung der Caffeïdincarbonsäure aus Caffeïn bei der Einwirkung von Alkalien auf dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme, Abscheidung der neuen Säure am besten als Kupfersalz. Verfahren. Eig. Zus. des Cu-Salzes, freie Säure, Darst. Eig. Zus. Salze (Calcium, Baryum, Zink, Cadmium, Mangan, Silber, Blei, Kalium), Quecksilberchloridverbindung. Zersetzung der Caffeïdincarbonsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Kohlensäure u. Caffeïdin, daraus sich ergebend die bequemste und beste Methode zur Caffeïdindarstellung. Einwirkg. v. Alkalien auf Theobromin verläuft gänzlich verschieden, indem es einfach Alkali bindet, aber kein Theobromidin od. die entsprechende Carbonsäure erzeugt. Theobrominnatrium, Theobrominbaryum. Darst. Eig. Zus., Oxydation d. Caffeïdins m. Chromsäure, Bild. v. Dimethyloxamid statt Colestrophan, womit der Kohlenstoff bestimmt ist, der im Caffeïn noch, im Caffeïdin nicht mehr enthalten ist, daneben Bild. v. 2 Mol. Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak. Zersetzungsgleichung. Physiologisch-chemische Bemerkungen über das Caffeïn. Nachweis, dass das Caffeïn der Fäulniss sehr widersteht, Verhalten dess. im Thierkörper. Historisches. Nachweis, dass im Harn nach Caffeïnfütterung keine d. bekannten Zersetzungsproducte d. Caffeïns gefunden werden, dagegen sehr reichl. Caffeïn vorhanden ist, woraus zu schliessen, dass Zersetzung dess. im Organismus sehr unwahrscheinl. ist, im Gegentheil d. allergrösste Menge, vielleicht alles Caffeïn als solches wieder durch den Harn austritt. Nachweis, dass das bei der Oxydation des Caffeïns mittelst Chromsäure auftretende Ammoniak bei der Oxydation mittelst Salpetersäure verbrannt wird, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 369—387.

Campher, über die Einwirkung von Natrium auf denselben. Historisches. Beschreibung der Versuche. Nachweis, dass die gebildete Natriumverbindung stets einen hohen Gehalt an Sauerstoff zeigte, ob als Lösungsmittel sauerstoffhaltige Substanzen (Äther) oder sauerstofffreie (Petroleumäther) angewendet wurden. Beim Behandeln der Natriumverbindung mit Wasser scheidet sich etwas Campher (Borneol?) aus u. die davon filtrirte Lösung gibt beim Ansäuern eine klebrige Ausscheidung aus der durch Destillation od. durch Krystallisation zwei Körper gewonnen werden können, ein in glänzenden Blättern krystallisirender, bei 141° schmelzender v. der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$ und Camphersäureanhydrid, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 494—495.

Campher: siehe Bibromcampher.

— siehe α- u. β-Bibromcampher u. Derivate.

Campher säureanhydrid: Bild. b. d. Einwirkg. von Natrium auf Campher durch Lösen der ursprünglich entstandenen Natriumverbindung in Wasser, Zersetzen der wässerigen alkalischen Lösung durch eine Säure und Destilliren od. fractionirtes Krystallisiren der ausgeschiedenen klebrigen Masse (neben einer neuen krystallisirten Verbindg. $C_{20}H_{30}O_3$), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 494—495.

Camphoronsäure: Bild. b. d. Oxydation des α-Bibromcampher mit Salpetersäure, Trennung v. anderen mitgebildeten Producten. Eig. Baryumsalz. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 554—557.

Capronaldehyd (Methylpropylacetaldehyd): Bild. b. d. Reduction des Methyläthylacroleïns durch nasc. Wasserstoff, Trennung v. mitgebildeten alkoholischen Producten u. unangegriffenem Methyläthylacroleïn. Eig. Oxydation zu Capronsäure (Methylpropylessigsäure), Ad. Lieben u. S. Zeisel. 21—25.

Capronsäure (Methylpropylessigsäure): Bild. aus dem entsprechenden Aldehyde b. d. Oxydation dess. mit Kaliumbichromat u. verdünnter Schwefelsäure, Trennung v. neutralem Öl $(C_6H_{12}O)n$. Eig. Äthyläther, Eig. Zus. Ca-Salz. Eig. Zus. Constitution, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 25 bis 27.

— Bild. b. d. Oxydation d. Hexylalkohols (Methyläthyläthol, Identität m. Methylpropylessigsäure. Eig. Zus. Ca-Salz, Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 35—40.

— (Methylpropylessigsäure): Bild. b. d. Reduction der Methyläthylacrylsäure mittelst HBr u. Zn u. mittelst HI, Reinigung, Eig. Zus. Salze (Silber, Calcium), Constitution, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 73—77.

— siehe Dibrom- u. Dioxycapronsäure.

Carbamidosulfonessigsäure: Spaltung ders. durch Barythydrat in Harnstoff u. Sulfonessigsäure. Constitution, Rudolf Andreasch. 131—133.

Carbonyldiphenyloxyd: Bild. dess. b. d. trockenen Destillation der verschiedenen Salicylsäureanhydride. Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 121—126.

— Bild. b. d. Destillation des paraoxybenzoësauren Kalks, neben Phenol u. Diphenylenoxyd als flüchtigen Producten. Trennung von diesen Substanzen. Eig. Zus. Guido Goldschmiedt. 127—130.

Caseïn aus Sojabohnen: Lösliches u. unlösliches, Trennung von anderen Bestandtheilen, Reinigung, Zus. Eig. Die Elementarzusammensetzung des Sojacaseïns ist der des Legumins v. Ritthausen, aus Erbsen, Linsen, Wicken am nächsten kommend. Nachweis, dass die Methode v. Will-Varrentrapp zur Stickstoffbestimmung im reinen Caseïn nicht anwendbar sei, E. Meissl u. F. Böcker. 351—358, 359—360, 362 bis 364.

Cellulose: Bestandtheil der Sojabohnen. E. Meissl u. F. Böcker. 366.

Cer: Trennung von anderen Gadoliniterden (s. Gadolinit), Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

Cer; Lanthan-Didymverbindungen s. Cerit.

Cerit: Über denselben u. dessen Aufarbeitung auf Cer-, Lanthan- u. Didymverbindungen, Aufarbeitung des Rohmateriales. Quantitative Bestimmungen, verschiedene Aufschliessungsmethoden. Am besten bewährte sich zur Best. der Kieselsäure, sowie zur Aufarbeitung überhaupt die Aufschliessung mittelst Vitriolöls. Analytische Resultate, Formel des Cerits, Trennung der Ceritoxyde in Form von Oxalaten, die durch Glühen in Oxyde übergeführt werden. Ausbeute an Ceritoxyden nach obiger Methode, A. Arche. 913—925.

Chelidonsäure: Untersuchungen über dieselbe. (Vorläufige Mittheilung.) Historisches, leichte Zersetzlichkeit durch Alkalien schon in der Kälte, Bildung einer neuen Säure, Basicität, glatte Spaltung d. Chelidonsäure b. Erhitzen m. Alkalilösungen in Oxalsäure u. Aceton, Constitutionsformel. Reduction d. Chelidonsäure durch Zink u. Essigsäure, Bildung einer neuen Säure, Einwirkg. v. Ammoniak auf Chelidonsäure, Bildung v. Ammonchelidonsäure, Zersetzung d. letzteren durch Wasser bei 195°, Abspaltung v. Kohlensäure u. Bildung eines neutralen Zersetzungsproductes, Einwirkg. v. Brom u. Wasser auf Ammonchelidonsäure, Bild. v. HBr und einer neuen dreibasischen 2Br enthaltenden Säure, Reactionen, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 273—275.

— Untersuchungen über dieselbe. (Zweite vorläufige Mittheilung.) Nachweis, dass der in der ersten Mittheilung erwähnte, durch Erhitzen der Ammonchelidonsäure mit Wasser auf 195° entstehende Körper auch beim Erhitzen der trockenen Ammonchelidonsäure unter Kohlensäure- u. Wasserabspaltung gebildet wird. Dieser Körper ist Oxypyridin, gibt eine HCl-Verbindung u. ein Chloroplatinat u. b. Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin. Oxypyridin wird auch b. Erhitzen d. Ammonchelidonsäure selbst mit Zinkstaub erhalten, wesshalb letztere als Oxypyridin-Dicarbonsäure aufgefasst werden kann. Theoretische Betrachtungen über die Constitution des Pyridins. Einwirkg. v. Brom auf Oxypyridin, Bildung v. Dibromoxypyridin, Eig. Chlorhydrat u. Chloroplatinat. Wahrscheinl. Identität dieses Dibromoxypyridins mit dem v. Hofmann aus Piperidin dargestellten, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 339—340.

***p*-Chinanisol:** s. *p*-Oxychinolinmethyläther.

Chinidin und Chinin: Zur Constitution ders. (s. Chinin), Zd. H. Skraup. 695—699.

Chinin und Chinidin: Zur Constitution derselben. Nachweis, dass die aus beiden Alkaloïden zu erhaltende Chininsäure, resp. die aus letzterer durch Einwirkg. v. Salzsäure (neben Chlormethyl) entstehende Xanthochinsäure neben CO_2 ein im Benzolkern hydroxylirtes Chinolin liefern (Darst. Eig. salzs. Platindoppelverbindung, Pikrinsäureverbindung, Nitroproduct), welches mit dem synthetischen *p*-Oxychinolin identisch ist, wodurch die Constitution des sog. Chinolidins, der Chinin- und Xanthochinsäure u. damit die der einen Hälfte des Chinin- u. Chinidinmolecüls aufgeklärt ist, Zd. H. Skraup. 695—699.

Chininsäure: Constitution, Zd. H. Skraup. 699.
Chinolidin: s. *p*-Oxychinolin-Methyläther.
Chinolin-Perjodid, Zweites. Darst. Eig. Zus. F. W. Dafert. 509—510.
Chinon (?): Bild. in geringen Mengen b. d. Oxydation d. Diäthylanilinazylins mittelst Chromsäure, E. Lippmann u. F. Fleissner. 794.
Chloranil: Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Trichlorphenolchor, neben Trichlorphenol, Rudolf Benedikt. 234—235.
Chlormethyl (?): Bild. b. d. Einwirkg. v. Salzsäure auf Papaverin bei 130°. neben Homobrenzkatechin und anderen Producten. Guido Goldschmiedt. 707.
Chlorpikrin: Bild. in geringen Mengen b. d. Oxydation des $\alpha\gamma$-Dichlocrotonaldehyds u. d. Trichlornormalbutyraldehyds mit Salpetersäure, Conrad Natterer. 546—547, 552.
Cholesterin: Bestandtheil der Sojabohnen, E. Meissl u. F. Böcker. 365.
Cholsäure: Fäulnisshemmende Wirkung derselben, Friedr. Emich. 111.
Cinchomeronsäure: Nachweis, dass der Pyridinkern derselben in der Kalischmelze nicht zerstört wird u. kein basisches Product entsteht, L. Barth u. H. Weidel. 702.
Cinchoninsäure: Constitution, Zd. H. Skraup. 699.
Citronensäure: Über die trockene Destillation derselb. m. überschüssigem Kalk. Nachweis, dass sich ausser nicht untersuchten öligen Producten vornehmlich Aceton bildet, aber kein Isopropylalkohol, Julian Freydl. 151—152.
Cobalt: s. Kobalt.
Cörulignol: Reichenbachs oxydirendes Princip über dass. Trennung von Beimengungen, namentl. stickstoffhältigen, Reinigung. Eig. Zus. Acetyl- u. Nitroverbindung. Einwirkg. v. conc. HCl im geschlossenen Rohre b. 140°, Abspaltung v. Chlormethyl u. Bild. eines krystallisirten Körpers $C_9H_{12}O_2$, Reactionen des letzteren. Nachweis, dass das Cörulignol (Blauöl) der Monomethyläther eines homologen Brenzkatechins ist. Theoretisches, P. Pastrovich. 188—192.
Colchicein und Colchichin: Über dieselben (vorläufige Mittheilung), siehe Colchicin, S. Zeisel. 162—164.
Colchicin und Colchicein: Über dieselben (vorläufige Mittheilung). Umwandlung d. Colchicins in Colchicein durch Einwirkg. v. sehr verdünnter Salz- od. Schwefelsäure. Daneben entsteht auch in geringen Mengen eine leicht flüchtige, ölige Substanz u. eine neue Base, Apocolchicein (resp. ihr Chlorhydrat od. Sulfat), in die das Colchicein vollständig unter Abspaltung v. Chlormethyl übergeführt werden kann, durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110—120°. Eig. u. Reactionen des Apocolchicеins, Überführg. dess. in eine Substanz v. saurem Charakter durch Erhitzen mit rauchender HCl auf 150° od. durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure. Bildung v. Trimethylamin b. d. trockenen Destillation u. einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch Eisenchlorid violett

gefärbten, durch Bleizucker fällbaren Substanz beim Erhitzen mit Ätzkali. Angabe, dass Colchicin, Colchiceïn u. Apocolchiceïn von nascirendem Wasserstoff entschieden verändert werden, S. Zeisel. 162—164.

Condensationsproduct $C_{15}H_{29}N_3$: Bildung beim längeren Stehen des öligen Productes, das aus Propionaldehydammoniak bei gewöhnlicher Temp. entsteht od. schneller durch Einleiten v. Kohlensäure in dieses Öl. Eig. Zus. Krystallform. Zersetzung m. Säuren (Schwefelsäure). Bildung von Propionaldehyd, Methyläthylacroleïn, Ammoniak u. Parvolin. Bildungs- u. Zersetzungsgleichung für den Körper $C_{15}H_{29}N_3$, Erklärungsversuch für die Mitwirkung der Kohlensäure an dem Bildungsprocesse. Zersetzung dess. beim Erhitzen im geschlossenen Rohre über 200°. Bildg. v. Parvolin u. etwas Picolin, Alfred Waage. 711—718, 723.

— (aus Propionaldehydammoniak): Kryst. Best., V. v. Lang, 713.

Crotonaldehyd: siehe Monochlorcrotonaldehyd.

Crotonylalkohol: Bildung b. d. Reduction v. $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben Normalbutylalkohol u. Aldehyd), Trennung von diesen. Nachweis durch Behandlung mit Brom u. Zersetzung des Bromids durch Wasser, wobei sich Butenylglycerin bildet. Conrad Natterer. 543—545.

D.

Dämpfe, gesättigte: Über die Beziehung zwischen der Spannung u. Temp. ders., A. Jarolimek. 193—202.

Dextrin: Bestandtheil der Sojabohnen, E. Meissl u. F. Böcker. 366.

— siehe Erythrodextrin.

Diacetylpyrenhydrochinon: Bildung b. Kochen v. Pyrenhydrochinon mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat durch 2 Stunden Reinigung. Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 322.

Diäthylanilinazylin: Zus., Chlorplatinat dess. Eig. Zus. Krystallform, ferrocyanwasserstoffsaures Salz, Darst. Eig. Zus. Perjodid. Eig. Zus., Einwirkg. v. salpetriger Säure, Bildung v. *p*-Nitrodiäthylanilin, Krystallform, Identität mit dem synthetisch aus Nitrosodiäthylanilin dargest. Einwirkg. v. Wasserstoff im Entstehungszustande, Bildung v. Diäthylparaphenylendiamin, identisch mit dem aus Nitrosodiäthylanilin dargestellten. Eig. Zus. salzsaure Platindoppelverbindung. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Einwirkg. v. Jodäthyl, Bildung v. Tetraäthylphenylendiamin, Jodhydrat, daraus die freie Base. Ähnliche Einwirkg. von Jodmethyl; wahrscheinl. Bild. v. Dimethyldiäthylphenylendiamin, E. Lippmann u. F. Fleissner. 285—286, 288—289, 290—291, 293—299, 300 bis 301, 307.

— Einwirkg. v. Methyljodid auf dasselbe (1 : 4), Bildung v. Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid. Eig. Zus. Cadmiumdoppelverbindung. Chloroplatinat, Goldsalz, Pikrat, Oxydation d. Diäthylanilinazylins, mittelst Kaliumpermanganat, Bildung v. Essigsäure, Oxalsäure,

Kohlensäure, während b. d. Einwirkg. v. Chromsäure spärlich gelbe Nadeln entstehen, die wahrscheinlich Chinon sind. Verhalten d. Diäthylanilinazylins gegen Salpetersäure v. spec. Gew. 1·5, Bild. v. Dinitroäthylanilin (Eig. Zus., Platindoppelsalz), welches identisch ist mit dem v. P. v. Romburgh dargestellten, da es wie dieses durch kochende Lauge in 1.2.4. Dinitrophenol u. Diäthylamin (neben etwas Ammoniak) gespalten wird, daraus Constitution, E. Lippmann u. F. Fleissner. 788—791, 793—797.

Diäthylparaphenylendiamin: Bildung aus Diäthylanilinazylin und nasc. Wasserstoff, sowie b. d. Reduction des Nitrosodiäthylanilins mittelst Zinnchlorür, Identität beider Präparate, Eig. Zus. Platindoppelverbindung. Eig. Zus. Krystallform, E. Lippmann u. F. Fleissner. 296 bis 299.

Diamenylbenzol: Bildung b. d. Einwirkg. v. Wasser od. alkohol. Kali auf β-Bromamylbenzol neben Amenylbenzol u. durch Polymerisation des letztern Kohlenwasserstoffs b. Destilliren. Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Brom. Constitution. Theoretisches. Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig, Bildung v. Benzoësäure u. v. einem furchtbar riechenden, die Augen heftig angreifenden krystallinischen Körper, dessen Constitution noch nicht erforscht wurde, F. W. Dafert. 621—627.

Diamido-Diresorcin (?): Bildung b. d. Reduction der Nitroresorcinsulfosäure neben Amidosäure. Eig. Zus. (?) K. Hazura. 614—615.

Diamylanilinazylin: Pikrat dess. Eig. Zus. Perjodid. Eig. Zus. E. Lippmann u. F. Fleissner. 289, 292.

Diamylphenyl (?) ($C_{22}H_{30}$): Bildung als Nebenproduct b. d. Darstellung v Amylbenzol. Reinigung. Eig. Zus. Erklärung seiner Entstehung. F. W. Dafert. 616—617, 618—620.

Dibromcampher: s. Bibromcampher.

Dibromcampher und Dibrommononitrocampher: s. β-Bibrom- u. Bibrommononitrocampher.

Dibromcapronaldehyd: Aus Methyläthylacroleïn u. Brom. Darst. Eig. Zus. Verbindung mit Natriumbisulfit. Eig. Zus. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 19—21.

Dibromcapronsäure: Darst. aus Methyläthylacrylsäure u. Brom. Eig. Zus. Krystallform. Reduction mittelst Natriumamalgams in weingeistiger Lösung, vornehmlich Rückbildung v. Methyläthylacrylsäure. Verhalten der Dibromcapronsäure gegen Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Bildung v. HBr, Kohlensäure, Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, gebromtem Amylen u. Dioxycapronsäure, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 77—85.

Dibromnitroresorcin: Bildung b. d. Einwirkg. v. Brom auf Nitroresorcinsulfosäure, K. Hazura. 613.

Dibromoxypyridin: Darst. aus Oxypyridin u. Brom in wässeriger Lösung. Eig. Hydrochlorat u. Chloroplatinat. Wahrscheinl. Identität dess. mit

dem v. Hofmann aus Piperidin dargestellten. Constitution, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 340.

α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure: Darst. Eig. Zus., Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 469—470.

Dibrompyrenchinon: Darst. Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 317.

Dibutylanilinazylin: Perjodid ders. Eig. Zus., E. Lippmann u. F. Fleissner. 291.

αγ-Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsproduct des Monochloraldehyds: Darst. aus Monochloraldehydhydrat beim Erhitzen mit einer Spur Schwefelsäure auf 100° (neben anderen nicht untersuchten Producten). Eig. Zus. Structurformel, Reduction mit Eisenfeile u. Essigsäure, Bildung v. geringen Mengen (Normal-) Butyraldehyd, Normalbutylalkohol (Siedepunkt), der zur Identificirung durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Normalbutylbromid (Siedep. Zus.) übergeführt wurde u. v. Crotonylalkohol, der durch Behandlung mit Brom u. nachheriges Kochen mit Wasser in Butenylglycerin übergeführt wurde, Trennung dieser Producte von einander. Diese Reactionsproducte sind ein weiterer Beweis für die angegebene Constitution des Dichlorcrotonaldehyds. Oxydation des αγ-Dichlorcrotonaldehyds mittelst rauchender Salpetersäure. Bildung v. Oxalsäure, Monochloressigsäure u. geringen Mengen Chlorpikrin, Natriumdisulfitverbindung des αγ-Dichlorcrotonaldehyds. Darst. Eig. Zus. Zersetzung durch Erwärmen m. Sodalösung. Bildung einer schwefelhältigen Substanz (wahrscheinl. einer Aldehydsulfonsäure). Bromadditionsproduct des αγ-Dichlorcrotonaldehyds und sein Hydrat, Bild. b. d. directen Einwirkg. v. Brom auf eisgekühlten Aldehyd bis keine Entfärbung mehr eintrat, Nachweis, dass das gebildete Product αγ-Dichlor-αβ-Dibromnormalbutyraldehyd ist. Eig. Bisulfitverbindung, Hydratbild. b. Schütteln m. Wasser. Eig. Zus. Zersetzung durch Alkalien, Bild. v. Halogenmetall, ameisensaurem Salz u. wahrscheinl. halogensubstituirtem Propylen od. Allylen. Chlorwasserstoffadditionsproduct des αγ-Dichlorcrotonaldehyds. Darst. Eig. Zus. Nachweis, dass es ein Trichlornormalbutyraldehyd ist, isomer mit dem Butyrchloral, gibt eine Natriumbisulfitverbindung, aber kein Hydrat. Durch Oxydation m. Salpetersäure lässt es sich leicht in Trichlorbuttersäure, Eig. Zus., überführen, der aber wahrscheinl. geringe Mengen einer isomeren Säure beigemengt sind (daneben bilden sich auch etwas Oxalsäure u. Monochloressigsäure). Conrad Natterer. 539—553.

αγ-Dichlor-αβ-Dibromnormalbutyraldehyd: Bildung b. d. Einwirkg. v. Brom auf αγ-Dichlorcrotonaldehyd, Eig. Natriumbisulfitverbindung, Hydrat, Eig. Zus., Conrad Natterer. 549—550.

Dichlordibromtetraoxydiphenyl: Bildung aus Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon b. d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure, Eig. Zus., Rudolf Benedikt. 229.

Dichlormonobromphenolbrom: Bildung b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Tribromphenol, Rudolf Benedikt. 236.

Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon: Bildung b. Erhitzen v. Monochlordibromresorcin-Chlorbrom, Eig. Zus. Überführung durch Zinn u. Salzsäure in Dichlorbibromtetraoxydiphenyl. Zersetzung durch die Hitze, Rudolf Benedikt. 228—229.

Dichlorpropylen: Bildung b. d. Einwirkg. v. kochender Sodalösung auf Butyrchloralhydrat. Siedep. Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bildung v. Essigsäure als Hauptproduct, dadurch Beweis einer intacten Methylgruppe in demselben, Constitution, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 536—537.

α-Dichlorpyren: Bildung b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Pyren in Chloroformlösung, Trennung v. anderen gechlorten Producten, Eig. Zus., Rückbildung v. Pyren beim Glühen mit Ätzkalk, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 237—240.

β-Dichlorpyren (?): Bildung b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Pyren in Chloroform, Trennung v. anderen gechlorten Producten, Eig. Zus., Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 237—238, 240—241.

Dicyanpyren: s. Pyrendicyanür.

Didym: Trennung v. anderen Gadoliniterden (s. Gadolinit), Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

— Cer-Lanthanverbindungen: s. Cerit.

Diisopropylglycol: Bildung aus Isobutyraldehyd u. alkohol. Kali, Eig. Zus. Krystallform, Moleculargrösse, Diacetylverbindung, Oxydation mittelst Salpetersäure, Bildung v. Isobuttersäure neben etwas Oxalsäure, Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, Bildung v. Kohlensäure u. Essigsäure, Einwirkg. v. verdünnt. Schwefelsäure, Bildung v. zwei isomeren Substanzen $C_8H_{16}O$, Eig. Zus. derselben. Constitution des Diisopropylglycols, Einwirkg. v. wässeriger Jodwasserstoffsäure auf das Glycol, Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs C_8H_{16}, Eig. Zus., Wilhelm Fossek. 663—674.

Dimethylanilinazylin: Zus., Chlorplatinat dess. Darst. Eig. Zus., Einwirkg. v. salpetriger Säure, Bildung v. Paranitrodimethylanilin, Darst. Eig. Zus., Einwirkg. v. Jodäthyl, E. Lippmann u. F. Fleissner. 285, 287—288, 292—293, 307.

Dimethyldiäthylparaphenylendiamindijodmethylat: siehe Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid.

Dimethyldiäthylphenylendiamin (?): Bildung als Jodid b. d. Einwirkg. v. Jodmethyl auf Diäthylanilinazylin, daraus mit Silberoxyd die freie Base, Zus., E. Lippmann u. F. Fleissner. 307.

— Bildung b. d. Einwirkg. v. Holzgeist u. Salzsäure auf Diäthylphenylendiamin bei 200°, Eig. Zus., Überführung durch Einwirkg. v. Jodmethyl in der Wärme in Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid, E. Lippmann u. F. Fleissner. 791—792.

Dimethylhomobrenzkatechin: Bildung aus Papaverin in d. Kalischmelze, b. d. trockenen Destillation u. beim Erhitzen mit Zinkstaub od. Kalk,

Eig. Zus. Überführung durch Chamäleon in Protokatechudimethyläthersäure, Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 705—706.

Dinitrodiäthylanilin: Bildung b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure (1·5 spec. Gew.) auf Diäthylanilinazylin, Eig. Zus., Platindoppelsalz. Überführung durch kochende Lauge in 1. 2. 4. Dinitrophenol (neben Diäthylamin), daher identisch mit dem von P. v. Romburgh erhaltenen. Daraus Constitution, E. Lippmann u. F. Fleissner. 794—797.

Dinitrodiresorcin: Bildung als Nebenproduct b. d. Einwirkg. von Schwefelsäure auf Mononitroresorcin (neben Mononitroresorcinsulfosäure), Darst. Eig. Zus., K. Hazura. 610—611.

Dinitrophenol (1. 2. 4.): Bildung aus Dinitrodiäthylanilin durch kochende Lauge neben Diäthylamin u. Ammoniak, E. Lippmann u. F. Fleissner. 796.

Dioxycapronsäure: Bildung b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns Trennung von anderen mitgebildeten Säuren. Reinigung, Eig. Zus. Calciumsalz. Bildung d. Säure aus Dibromcapronsäure b. d. Einwirkg. v. Wasser auf dieselbe. Constitution, Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 48, 51, 61, 64—70, 82—87.

Di-oxyphenyl-disulfid: Bildung b. d. Einwirkg. v. Schwefel auf Phenolnatrium, Darst. Eig. Zus. Salze (Natrium, Kalium). Dimethyläther, Überführung durch reducirende Substanzen in Oxyphenylmerkaptan. Überführung des Methyläthers durch oxydirende Mittel in Anisolorthosulfosäure, Ludwig Haitinger. 165—170.

— Dimethyläther dess. Bildung aus Phenolorthosulfosäure, durch den Methyläther derselben, der mittelst PCl_5 in das entsprechende Chlorid übergeführt wurde, welches letztere durch Zink u. Salzsäure zu der erstgenannten Substanz reducirt wird, Ludw. Haitinger. 174—175.

Diphenylenoxyd: Bildung b. d. Destillation d. paraoxybenzoësauren Kalks. Trennung v. mitgebildeten Substanzen, Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 127—130.

Diphenylhydrosulfhydantoïn: Oxydation dess. Bildung v. Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid, Zus. Eig. des letzteren, Einwirkg. v. Barythydrat, Bildung v. CO_2, Anilin u. Phenylamidoisäthionsäure (Phenyltaurin), Rudolf Andreasch. 133—141.

Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid: Bildung b. d. Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns. Eig. Zus. Einwirkg. v. Barythydrat. Bildung v. CO_2, Anilin u. Phenylamidoisäthionsäure (Phenyltaurin), Rudolf Andreasch. 134—139.

Dipropylanilinazylin: Zus. Picrat, Eig. Zus., Perjodid, Eig. Zus., Einwirkg. v. Jodäthyl, E. Lippmann u. F. Fleissner. 286, 289, 291, 307.

Dipyridyl: Über Derivate dess. Darst. v. Pseudophenanthrolin, Eig. Zus., Derivate, Übergang d. letzteren b. d. Oxydation in *m*-Dipyridyldicarbonsäure, Eig. Zus. Salze. Aus letzterer Bildung von *m*-Dipyridyl b. d. trockenen Destillation mit oder ohne Kalk. Eig. Zus. d. letzteren. Oxydation zu Nicotinsäure (Constitution), Reduction zu Hexahydro-

metadipyridyl, Nicotidin genannt, isomer mit Nicotin. Eig. Giftigkeit, salzs. Platindoppelverbindung, physiolog. Wirkungen. Theoretisches, Schlussbetrachtungen, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 569—603.

***m*-Dipyridyl:** Bildung b. d. trockenen Destillation d. Metadipyridyldicarbonsäure, sowie b. d. trockenen Destillation ihres Kalksalzes mit überschüssigem Kalk. Reinigung, Eig. Zus. Salze (Chlorhydrat, Pikrat, salzsaure Platindoppelverbindung), Oxydation des *m*-Dipyridyls m. Kaliumpermanganat in saurer Lösung, Bildung v. Nicotinsäure, daraus ebenfalls Constitution der letzteren, Reduction d. *m*-Dipyridyl mittelst Zinn u. Salzsäure, Bildung eines Hexahydrometadipyridyls, das Nicotidin genannt wird. Eig. dess. salzs. Platindoppelverbindung, Zus. physiolog. Wirkungen. Schlussbetrachtungen, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann 590—603.

***m*-Dipyridyldicarbonsäure:** Bildung b. d. Oxydation des Pseudophenanthrolins mit Kaliumpermanganat, Darst. Reinigung, Eig. Zus. Salze (Kalium, neutral u. sauer, Calcium, Silber, auch Doppelsalz mit salpetersaurem Silber, Kupfer, sämmtlich neutral), Chlorhydrat, Krystallform, Platindoppelsalz. Trockene Destillation d. Metadipyridyldicarbonsäure. Unmöglichkeit eine Monocarbonsäure zu erhalten, dagegen Bildung v. Dipyridyl, derselben Substanz, die auch b. d. trockenen Destillation des Kalksalzes der Säure mit überschüssigem Ätzkalk entsteht. (Daneben Bildung einer sehr geringen Menge krystallisirter, hochsiedender Substanz, die nicht untersucht werden konnte.) Reinigung des bei letzterem Processe in beträchtlicher Menge entstehenden Metadipyridyls, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 583—592.

Diresorcin: s. Dinitro- u. Diamidodiresorcin.

Dithionsäure: s. Unterschwefelsäure.

E.

Eichenrindegerbsäuren: Zur Geschichte derselb. Historisches. Zusammenstellung d. hauptsächlichsten Resultate der bisherigen Untersuchungen. Nachweis, dass der Gerbstoff in der Eichenrinde in zweierlei Formen existirt, als eigentliche Gerbsäure u. als Anhydrid der letzteren, gewöhnlich Phlobaphen genannt; dass die Gerbsäure der Eichenrinde kein Glucosid sei u. der manches Mal gefundene Zucker vom Lävulin der Rinde herrühre. Reactionen u. Prüfung auf Reinheit der Gerbsäure sowohl wie des Phlobaphens. Nachweis, dass vier Anhydride der Eichengerbsäure bestehen, deren erstes das sog. Phlobaphen, das zweite das Eichenroth v. Grabowski, das dritte das Eichenroth v. Oser, das vierte das Eichenroth v. Löwe darstellt, von denen das letztere durch die Abwesenheit von Hydroxylgruppen ausgezeichnet ist. Formel $C_{17}H_{16}O_9$ und Constitution der Eichenrindegerbsäure, mit Zugrundelegung einer Gallylgallussäure. Nachweis, dass in manchen Eichenrinden eine andere, der obigen sehr ähnliche aber durch Eisen-

chlorid grün werdende Gerbsäure v. d. Formel $C_{20}H_{20}O_9$ vorkommt (Darst. Eig. Zus.), welche ebenfalls vier Anhydride zu geben vermag (Darst. Eig. Zus. derselben), welche mit HCl im Rohre ebenfalls Chlormethyl abspaltet u. für welche unter der Annahme, dass auch ihr die oben genannte Gallylgallussäure zu Grunde liege, wahrscheinliche Constitutionsformeln aufgestellt werden, C. Etti. 512—530.

Eiweiss: Propepton u. Pepton, Verhalten der Gallensäure zu denselben (s. Gallensäuren), Richard Maly. 91—108.

Elekrolyse: Studien über dieselbe, Hans Jahn. 679—694.

Erbium: Trennung v. anderen Gadoliniterden (s. Gadolinit), Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

Erythrodextrin: Nachweiss, dass dasselbe identisch mit Erythrogranulose. Bruno Brukner. 898—901.

Erythrogranulose: Identisch mit Dextrin (Erythrodextrin), Bruno Brukner. 898—901.

Essigsäure: Bild. b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns neben anderen flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren. Trennung von denselben. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 45—70.

— Bild. b. d. Oxydation des Methylpropylketons neben Propionsäure. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 57.

— Bild. b. d. Oxydation des Dichlorpropylens aus Butyrchloral. Beweis einer intacten Methylgruppe in den beiden letzteren Verbindungen. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 536—537.

— Bild. b. d. Oxydation des Diisopropylglycols mittelst Kaliumpermanganat, Wilhelm Fossek. 669—671.

F.

Fett: Über die Bild. dess. aus Kohlehydraten im Thierkörper. Historisches. Methoden der Untersuchung u. Rechnungen. Nachweis, dass sich in der That grosse Mengen von Fett aus Kohlehydraten neu zu bilden vermögen. E. Meissl u. F. Strohmer. 801—814.

G.

Gadolinit v. Ytterby: Über die Erden dess. Cer, Didym, Lanthan, Yttrium, Erbium Ytterbium, Scandium. Historisches über die bisherigen Trennungsmethoden dieser Erden. Neue Methode durch Überführung in basisch-salpetersaure Salze, indem die Lösung der Nitrate mit aufgeschlämmten Oxyden gekocht wird. Anwendnung der Spectralanalyse zur Beurtheilung der Reinheit der Fractionen. Trennung des Erbins vom Yttrium, Ytterbium u. Scandium durch die verschiedene Tendenz der Nitrate dieser Erden in überbasische Salze überzugehen. Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

Gallensäuren: Über das Verhalten derselben zu Eiweiss u. Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen. Richard Maly u. Friedrich Emich. 89—120.

— Verhalten derselben zu Eiweiss. Propepton u. Pepton. Historisches. Methode der Untersuchung. Darstellung der Peptone. Verhalten von Taurocholsäure zu Pepton u. Propepton (in je einpercent. Lösungen). Nichtfällbarkeit von Pepton und Propepton durch Taurocholsäure, dagegen umgekehrt Fällung der letzteren durch die Peptone. Verhalten von Glycocholsäure zu Pepton u. Propepton, letztere werden nicht gefällt, wohl aber die ersteren. Verhalten der Tauro- u. Glycocholsäure zu Eiweiss. Versuchsbedingungen. Ergebniss: Vollständige Fällung des Eiweiss durch Taurocholsäure viel vollständiger als durch Kochen (Eiweisssyntonin verhält sich ebenso wie Eiweiss), der Niederschlag enthält ausser Eiweiss auch Taurocholsäure (wahrscheinl. mechanisch), reichlicher Kochsalzzusatz verhindert etwas die Fällung. Peptone werden von Taurocholsäure auch bei Gegenwart von Eiweiss nicht gefällt, daher diese Säure ein Trennungsmittel für Eiweiss u. Peptone darstellt. Glycocholsäure fällt Eiweiss nicht, aber krystallisirte Glycocholsäure mit Eiweisslösung digerirt, hält etwas Eiweiss zurück. Menschengallensäuren fällen Pepton u. Propepton nicht, Eiereiweiss sogleich. Schlussfolgerungen, Richard Maly. 91—108.

— Die antiseptischen Wirkungen derselben, ihr Verhalten zu geformten u. ungeformten Fermenten. Historisches. I. Einfluss auf Fäulniss- und Gährungserscheinungen. 1. Fleischwasser; 2. Pancreas; 3. Alkoholische Gährung; 4. Milchsäuregährung; 5. Harnfäulniss; II. Einfluss auf Enzymwirkungen; 1. Pepsinwirkg.; 2. Trypsinwirkg. auf Stärke; 3. Speichelwirkung. 4. Emulsinwirkung. Taurocholsäure wirkt in allen Fällen entschieden stark antiseptisch u. verhindert in der Regel bei Zusatz v. 0·2—0·5 Proc. alle Gährungs- u. Fäulnisserscheinungen. Glycocholsäure wirkt meistens viel weniger energisch, muss desshalb in grösseren Mengen verwendet werden u. wirkt gar nicht oder fast nicht gegen Pancreasfäulniss, alkohol. Gährung, Pepsinwirkung u. Emulsinwirkung, dagegen wirkt sie gleichwerthig der Taurocholsäure gegen Fleischfäulniss, Harnfäulniss, Trypsinwirkung. Menschengallensäuren wirken ähnlich antiseptisch wie Taurocholsäure. Cholsäure wirkt nur schwach antisept. geg. Fleischfäulniss, Taurin gar nicht, Fried. Emich. 108—120.

Gallylgallussäure: Grundsubstanz der Eichenrindegerbsäuren, C. Etti. 522—523, 529.

Gerbsäuren, s. Eichenrindegerbsäuren.

Glucosan (vielleicht neben Levulosan): Zersetzungsproduct des Arbutins bei höherer Temperatur neben Hydrochinon und Methylhydrochinon. J. Habermann. 768—771.

Glycocholsäure: Verhalten derselben zu Pepton, Propepton u. Eiweiss, alle drei Substanzen werden davon nicht gefällt. Richard Maly. 99—100, 105—106.

Glycocholsäure: Antiseptische Wirkung derselben u. ihr Verhalten gegen geformte u. ungeformte Fermente. F. Emich. 109—119.

Granulose: Identisch mit Amidulin, Kleisterfiltrat u. Amylodextrin, Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

H.

Halogenderivate: Notizen über dieselben. 1. Über die Verdrängung von Brom durch Chlor. Tribromphenol in Chloroform gelöst, verändert sich b. Einleiten von Chlor nicht, in Eisessig gelöst aber gibt es neben geringen Mengen v. Chloranil u. Spuren eines zu Thränen reizenden Öls, Trichlorphenol. 2. Über die Einwirkung v. Jodkalium auf Tribromphloroglucin. Dieses verwandelt sich dabei in Bromdijodphloroglucin. Darst. Eig. Zus. Daneben entsteht etwas Phloroglucin. Nimmt man auf 1 Mol. des Tribromphloroglucins 7 Mol. Jodkalium, so entsteht nur Phloroglucin neben Bromkalium, jodsaurem Kalium, Jod u. Wasser. 3. Über die Einwirkg. v. Chlor auf Pentachlorphenol. Darst. v. Pentachlorphenol. Einwirkg. v. Chlor in salzsaurer Lösung, Bild einer Substanz C_6Cl_6O (Pentachlorphenolchlor?) die beim Erwärmen mit Zinn u. Salzsäure wieder in Pentachlorphenol übergeht. Eig. Zus. Einwirkg. v. Chlor auf in Eisessig gelöstes Pentachlorphenol. Bild. v. Hexachlorphenolchlorid, Darst. Eig. Zus., das v. Zinn u. Salzsäure auch in Pentachlorphenol zurückverwandelt wird, daneben bildet sich in geringen Mengen ein Körper C_6Cl_6O (wie es scheint identisch mit Langers Hexachlorphenol) isomer (?) m. d. oben genannten. Trichlorphenolchlor u. Hexachlorphenolchlorid geben beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium angenehm riechende Öle, wahrscheinlich Tri-, resp. Pentachlorphenoläther. R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 604—609.

Harnstoff: Bild. b. d. Spaltung der Carbamidosulfonessigsäure durch Barythydrat. Rudolf Andreasch. 131—132.

— Bild. b. d. Oxydation des Imidocarbaminthiosäureäthylenesters neben Äthylendisulfosäure. Rudolf Andreasch. 143—145.

Hemipinsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali auf Tiopianid neben Meconin, Rudolf Wegscheider. 264—265.

— Einwirkg von verdünnter Salzsäure. Bild. v. Isovanillinsäure u. Protokatechusäure, Rudolf Wegscheider. 270—271.

Hexachlorphenol (?) (v. Langer): Bild. als Nebenproduct b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Pentachlorphenol in Eisessig. Eig. Zus. R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 608—609.

Hexachlorphenolchlorid: Bild. b. d. Einwirkung von Chlor auf in Eisessig gelöstes Pentachlorphenol. Darst. Eig. Zus. Bei d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure: Rückbildung v. Pentachlorphenol, R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 608—609.

Hexahydrometadipyridyl, s. Nicotidin.

Hexenylglycerin: Aus dem ungesättigten Alkohol $C_6H_{12}O$ (der neben Hexylakohol b. d. Reduction des Methylpropylacroleïns sich bildet), durch Überführung in Bromür u. Zersetzen dieses durch Wasser. Darst. Eig. Zus. Hexenyltriacetin. Darst. Eig. Zus. Constitution. Einwirkg. v. HJ. Bild. v. Hexyljodür, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 29—30, 41—44.

Hexylalkohol: (Methylpropyläthol od. Methylpropylcarbin-Carbinol). Bild. bei der Reduction des Methyläthylacroleïns neben Capronaldehyd und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$. Trennung, Reinigung. Eig. Zus. daraus Acetat. Eig. Zus. Hexylbromür. Eig. Zus. Oxydation des Hexylalkohol mittelst Kalium-Bichromat u. verd. Schwefelsäure. Bild. v. etwas CO_2, Methylpropylketon, Capronsäure u. Hexylcapronat. Eig. Zus. Spaltung dieses letzteren durch conc. HBr im geschlossenen Rohre in Hexylbromür (Gemisch von primären dem Alkohol entsprechenden und durch Umlagerung entstandenen tertiären) u. Capronsäure. Eig. Zus. Ca-Salz Eig. Zus. Identität dieser Capronsäure mit der aus Capronaldehyd (Methylpropylacetaldehyd) dargestellten. Constitution, Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 28—40.

Hexylalkohol (tertiärer?): Bild. aus Hexylbromür (aus Methylpropyläthol) b. Erhitzen m. Wasser neben Hexylen, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 34.

— (?) Bildung in geringer Menge aus dem Rohproducte, welches durch Zerfliessenlassen d. Propionaldehydammoniaks bei gewöhnlicher Temp. entsteht, durch Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 230° neben anderen nicht basischen Producten und neben Parvolin und Picolin, Alfred Waage. 718—719.

Hexylbromür: Aus Hexylalkohol (Methylpropyläthol). Eig. Zus. Zersetz. durch Wasser. Bild. v. viel Hexylen u., wahrscheinl. tertiärem, Hexylalkohol (durch Umlagerung). Ad. Lieben u. S. Zeisel. 33—34.

— (isomere). Bild. b. d. Zersetzung v. Hexylcapronat durch conc. HBr. Eig., Ad. Lieben u. S. Zeisel. 36—37.

Hexylcapronat: Bild. neben Methylpropylketon und Capronsäure bei der Oxydation des Hexylalkohols (Methylpropyläthol). Eig. Zus. Zers. durch conc. HBr. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 35—37.

Hexyljodür: Aus Hexenylglycerin u. conc. HJ im geschlossenen Rohre. Eig., Ad. Lieben u. S. Zeisel. 44.

Homobrenzkatechin: (?) Bild. b. d. Einwirkg. v. Salzsäure bei 130° auf Papaverin neben Chlormethyl und anderen Producten. Guido Goldschmiedt. 707. Siehe auch Dimethylhomobrenzkatechin.

Homotiglinsäure, s. Methyläthylacrylsäure.

Hydrobenzoïn: Über ein demselben analoges Derivat des Isobutyraldehyds (s. Isobutyraldehyd), Wilhelm Fossek. 663—678.

Hydrochinon: Überführung in Oxyhydrochinon in der Natronschmelze, theilweise Rückbildung aus dem Oxyproducte b. d. Destillation des letzteren im Wasserstoffstrom, L. Barth u. J. Schreder. 176—180.

— Neben Methylhydrochinon u. Rohrzucker od. einer isomeren Zuckerart als Spaltungsproduct d. Arbutins auftretend, J. Habermann. 753—786.

Hydrooxycamphoronsäure: Bild. b. d. Oxydation des α-Bibromcamphers mit Salpetersäure, Trennung v. anderen mitgebildeten Producten. Eig. Zus. saures Ammonsalz, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 554—558.
— Bild. b. d. Oxydation des Oxycamphers durch Chromsäure (in geringer Menge) und durch Salpetersäure in beträchtlicher Menge. Zus. Eig. saures Ammonsalz, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 645—649.

I.

Imidocarbaminthiosaureäthylenester: Bild. aus Äthylenbromid u. Thioharnstoff. Eig. Zus. Constitution. Oxydation. Bild v. Harnstoff u. Äthylendisulfonsäure, Rudolf Andreasch. 141—145.
Isobuttersäure: Bildg. b. d. Oxydation des Diisopropylglycols mit Salpetersäure u. b. d. Einwirkung v. alkohol. Kali auf Isobutyraldehyd, Wilhelm Fossek. 668—669, 675—676.
Isobutylbiguanid, über dasselbe u. seine Verbindungen. Als Ausgangsverbindung dient das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer. Darst. desselb. aus einer Lösung von Isobutylamin in Kupfervitriol, Sättigen der Lösung mit Dicyandiamid und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur (circa 8 Tage) od. Erhitzen auf 50—60° (10—12 Stunden) od. 100° (5 Stunden). Ausbeute. Eig. Zus. Salzsaures Isobutylbiguanidkupfer, aus der vorigen Verbindg. u. der theoretischen Menge Chlorbaryum am Wasserbade. Darst. Eig. Zus. Salpetersaures Salz. Darst. Eig. Zus. Isobutylbiguanidkupfer. Darst. aus dem einen der Salze durch Versetzen mit Natronlauge. Eig, Zus. Die kupferfreie Base u. ihre Verbindungen. Neutrales Isobutylbiguanidsulfat aus der entsprechenden Kupferverbindung mittelst Schwefelwasserstoff. Eig. Zus. Saures Sulfat, neutrales u. saures Chlorhydrat, Platindoppelverbindg. Chromat, Oxalat. Darst. Eig. Zus. aller dieser Verbindungen. Freies Isobutylbiguanid. Darst. aus Sulfat mittelst titrirten Barytwassers. Eig. Constitution. Bemerkungen über den chem. Charakter des Isobutylbiguanidkupfers u. des Isobutylbiguanids, von denen das erstere als Base entschieden dem Baryt, das letztere dem Natron ähnlichen Charakter zeigt. Alois Smolka. 815—832.
Isobutyraldehyd: Darstellung eines acetonfreien. Gewinnung v. rohem Isobutyraldehyd. Verwandlung in die krystallinische trimoleculare Verbindg. durch Stehenlassen mit etwas conc. Schwefelsäure u. Salzsäure. Reinigung der Krystalle. Umwandlung in gewöhnlichen Isobutyraldehyd b. d. Destillation mit etwas Schwefelsäure. Wilhelm Fossek. 660—662.
— über ein dem Hydrobenzoïn analoges Derivat desselben. Bildg. von Diisopropylglycol aus reinem Isobutyraldehyd b. d. Einwirkg. v. alkohol. Kali. Eig. Zus. Krystallform, Moleculargrösse. Diacetylverbindg. Oxydation mittelst Salpetersäure; Bildg. v. Isobuttersäure neben etwas Oxalsäure. Oxydation mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. Essigsäure

u. Kohlensäure. Einwirkg. v. verdünnt. Schwefelsäure auf Diisopropylglycol, Bildung von zwei isomeren Substanzen, $C_8H_{16}O$. Eig. Zus. derselben. Constitution des Diisopropylglycols. Einwirkg. v. wässeriger Jodwasserstoffsäure, Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs C_8H_{16}. Eig. Zus. — Neben Diisopropylglycol entstehen aus Isobutyraldehyd b. d. Einwirkg. v. alkohol. Kali noch Isobuttersäure neben kleinen Mengen einer Oxysäure $C_8H_{16}O_3$. Darst. Eig. Zus. Kalksalz. Erklärung ihrer Entstehung. Wilhelm Fossek. 663—678.

Isovanillinsäure: Bild. b. d. Einwirkg. verdünnter Salzsäure auf Hemipinsäure (neben Protokatechusäure). Rudolf Wegscheider. 270—271.

J.

Jodstärke: Ursache d. Färbung u. der Entfärbung beim Erhitzen, ersteres in der Eigenschaft des Jod gelegen, sich in Stärke mit blauer (violetter) Farbe zu lösen (absolut trockene Stärke wird nicht gefärbt), letzteres erklärt durch die stärkere Anziehung des Wassers für Jod, die durch Erhöhung der Temp. gesteigert wird. Unterscheidung zwischen blau und violett färbenden Stärkemodificationen, welch' letztere in Verdünnung rosa erscheinen. Nachweis, dass das Stärkekorn Jod stärker anzieht als das Erythrodextrin. Bruno Brukner, 906—911.

K.

Kaliumpermanganat: Über die Einwirkung desselben auf einige Schwefelverbindungen (s. auch Schwefelverbindungen). M. Hönig u. E. Zatzek. 738—752.

— Nachweis, dass die aus der angenommenen alleinigen Bildung eines Niederschlages $Mn_4KH_3O_{10}$ bei Zersetzung des Permanganats bei Oxydationen abgeleiteten Betrachtungen über die Constitution des Kaliumpermanganats nicht stichhältig sind, weil b. d. Oxydation von Thiosulfaten der Alkalien in alkalischer Lösung sich stets ein Niederschlag bildet, der nach $Mn_3KH_3O_8$ zusammengesetzt ist. M. Hönig u. E. Zatzek. 744—745

Kleisterfiltrat, identisch mit Amidulin, Granulose u. Amylodextrin. Bruno Brukner. 890—898, 901—905.

Kobalt: Über die Trennung desselben vom Nickel (s. Nickel). G. Vortmann. 1—10.

Kobaltsulfat basisches: Bild. eines v. const. Zusammensetzung b. Fällen v. neutralem Sulfat mit Ammoniak od. Soda. J. Habermann. 787.

Kohlehydrate: Über die Bildg. von Fett aus denselben im Thierkörper. E. Meissl u. F. Strohmer. 801—814 (s. auch Fett).

Kohlenoxyd: Über Verflüssigung desselben u. des Stickstoffs (s. Stickstoff). Sigm. v. Wroblewsky u. K. Olszewski. 415—416.

Kohlensäure zur directen Bestimmung derselben bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien: Princip der Methode beruht darauf, dass unter Einhaltung gewisser Bedingungen Kaliumpermanganat die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien nahezu vollständig in Sulfate überführt, worauf dann durch Säuren die Kohlensäure ausgetrieben und gewichtsanalytisch bestimmt werden kann. Beschreibung der Apparate, Beleganalysen. Bemerkung, dass der Gesammtschwefel im Rückstande (zum Austreiben der Kohlensäure wird dann Salpetersäure angewendet) dann noch als Schwefelsäure bestimmt werden kann. M. Hönig u. E. Zatzek. 733—737.

Krystallform von: Acetylpicamar 492 (A. Brezina), Athylbiguanid neutral. schwefelsaures 402—403 (Pallos), Äthyldiphenylaminazylin 798 (F. Schorschmidt), Amidoresorcinsulfosäure 614 (L. Ditscheiner), Bibrom mononitrocampher 567 (v. Zepharovich), Botryogen 845—846 (J. Blaas), Butyrchlorale 535 (V. v. Lang), Condensationsproduct aus Propionaldehydammoniak $C_{15}H_{29}N_3$, 713 (V. v. Lang), Diäthylanilinazylin u. seinem Chlorplatinat 286—287, 288 (A. Schrauf), Diäthylparaphenylendiamin, salzs. Platindoppelverbindung, 298—299 (A. Schrauf), Dibromacetylpicamar 493 (A. Brezina), Dibromcapronsäure 78 (V. v. Lang), Dijodmethylpseudophenanthrolin 576—577 (A. Brezina), *m*-Dipyridyldicarbonsäure, salzsaure, 589 (A. Brezina), Magnesia-Eisenvitriol, natürlicher, 847 (J. Blaas), Methyläthylacrylsäure 71 (V. v. Lang), Monobromdinitromethan, Kaliumverbindung, 561 (v. Zepharovich), Nitrodiäthylanilin u. seinem Chlorplatinate 293—294 (A. Schrauf), Nitrooxycampher 649—650 (v. Zepharovich), Nitrosodiäthylanilin-α-Perjodid 501 (Franz Schorschmidt), Pseudophenanthrolinchlorhydrat neutrales 574—575 (A. Brezina), Römerit 835—843, 846 (J. Blaas), Tetraäthylphenylendiamin u. seiner salzsauren Platin- und Quecksilberdoppelverbindung 301—305 (A. Schrauf), Triäthylphenyliumpentajodid 503 (Franz Schorschmidt), Trichlorphenolchlor 234 (L. Ditscheiner), Trimethylphenyliumpentajodid 501 (Franz Schorschmidt).

Kupfersulfat basisches v. Reindel u. Spencer Umfreville Pickering. Bild. beim Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Soda unter gewissen Bedingungen. J. Habermann. 787.

Kynurensäure u. Kynurin: Über die Oxydation derselben (s. Kynurin). Michael Kretschy. 156—161.

Kynurin u. Kynurensäure: Über die Oxydation derselb. mittelst Kaliumpermanganat. Bild. einer neuen stickstoffhältigen Säure $C_9H_7NO_5$ aus beiden Ausgangskörpern, zweibasisch. Darst. Eig. Zus. Silbersalz. Unterschied von der isomeren Carbostyrilsäure, Michael Kretschy. 156—161.

L.

Lanthan: Trennung von anderen Gadoliniterden (s. Gadolinit). Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

— Cer-Didymverbindungen s. Cerit.

Lecithin, Bestandtheil der Sojabohnen, E. Meissl u. F. Böcker. 365.

Lutidinsäure: Bild. b. d. Oxydation des synthetischen Parvolins mittelst Kaliumpermanganat. Eig. Zus. Cadmium—Kupfersalz. Schlüsse, welche aus der Bildung der zweibasischen Lutidinsäure auf die Constitution des Parvolins gezogen werden können. Destillation m. Kalk, Bildg. v. Pyridin (Platindoppelverbindung), Alfred Waage. 726—731.

M.

Magnesia-Eisenvitriol, natürlicher: Zus. Krystallform, Verschiedenheit v. Römerit u. Botryogen, J. Blaas. 846—848.

— Kryst. Best. J. Blaas. 847.

Manganniederschlag: Zusammensetzung desjenigen der bei der Oxydation von Thiosulfaten der Alkalien durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sich bildet. Formel nach mehreren übereinstimmenden Analysen $Mn_3KH_3O_8$ und nicht, wie Morawski u. Stingl ganz allgemein behaupten, $Mn_4KH_3O_{10}$, woraus hervorgeht, dass der von den genannten Forschern als allgemein giltig aufgestellte Satz für diesen Fall nicht richtig ist und daher die von denselben angestellten Betrachtungen über die Constitution des Kaliumpermanganats, welche auf der alleinigen Bildung des Niederschlages $Mn_4KH_3O_{10}$ basirt waren, hinfällig werden, M. Hönig u. E. Zatzek. 743—745.

— Nachweis, dass der bei der Oxydation von Sulfiten durch Kaliumpermanganat entstehende Manganniederschlag wechselnde Zusammensetzung zeigt, M. Hönig u. E. Zatzek. 747—749.

Marialith, s. Skapolithreihe.

Meconin: Bildg. b. Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali auf Triopianid neben Hemipinsäure, Rudolf Wegscheider. 264.

Meionit, s. Skapolithreihe.

Menschengallensäuren: Verhalten derselben zu Pepton, Propepton u. Eiweiss. Die ersten beiden werden nicht, Eiweiss jedoch so gut wie quantitativ gefällt, Verhalten also ganz ähnlich dem der Taurocholsäure, Richard Maly. 106—107.

— Fäulnisswidrige Wirkungen derselben, Fried. Emich. 119—120.

Methyläthylacroleïn u. seine Derivate: Historisches über Aldehydcondensationen. Darst. v. Propionaldehyd. Condensation des Propionaldehyds zu Methyläthylacroleïn mittelst Natriumacetatlösung im geschlossenem Rohre b. 100°, daneben Bild. v. geringen Mengen v. Nebenproducten. Methyläthylacroleïn. Eig. Zus. Verbindg. m. Natriumbisulfit mit HCl u. mit Br_2 (Bibromcapronaldehyd) und des letzteren

ebenfalls mit Natriumbisulfit. Reduction des Methyläthylacroleïns in verd. alkohol. Lösung mit Zink u. Schwefel- od. Salzsäure od. mit Eisenfeile u. Essigsäure bei gewöhnl. Temp. Bild. v. Capronaldehyd, (Methylpropylacetaldehyd), daraus Capronsäure neben etwas neutralem Öl, deren Äther u. Calciumsalz. Eig. Constatirung, dass die Methylpropylessigsäure v. Saytzeff vorlag. Weiters Bild. v. alkohol. Reductionsproducten u. zw. v. gesättigtem Alkohol $C_6H_{14}O$ (Hexylakohol) Methylpropyläthol od. Methylpropylcarbin-Carbinol u. v. ungesättigtem $C_6H_{12}O$. Reindarstellung. Eig. des Hexylalkohols. Hexylacetat (Darst. Eig.) u. Hexylbromür (Darst. Eig. Überführung des letzteren mittelst Wassers in Hexylen u. einen isomeren [tertiären?] Alkohol). Oxydation des Hexylalkohols mittelst Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Bildg. wahrscheinlich des selben neutral. Öls (Methylpropylketon) wie b. d. Oxydation des Capronaldehyds u. Bild. v. Hexylcapronat, das durch HB_r in Hexylbromür u. Capronsäure übergeführt wurde. Das Bromür ist wahrscheinl. Gemisch v. primärem u. tertiärem (durch Umlagerung entstandenen). Die Capronsäure, (Eig. Darst. Calciumsalz) identisch mit der aus obigem Capronaldehyd gewonnenen, somit Methylpropylessigsäure. — Theoretisches. Der ungesättigte Alkohol $C_6H_{12}O$, für sich nicht rein dargestellt, gibt b. d. Behandlung mit Brom $C_6H_{12}Br_2O$, das durch Kochen mit H_2O neben HBr u. harzigen Substanzen wieder Methyläthylacroleïn neben Hexenylglycerin liefert. Darst. Reinigung. (Überführung in Hexenyltriacetin Eig. Zus.) Eig. dieses neuen Glycerins. Constitution. Überführung desselb. durch HJ b. 100° im geschlossenen Rohre in Hexyljodür. Oxydation des Methyläthylacroleïns durch Chromsäuremischung, freien Sauerstoff und Silberoxyd u. Wasser. In allen Fällen entstehen dieselben Säuren: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. αMethyl-βÄthyl-Acrylsäure (Homotiglinsäure) u. Dioxycapronsäure. Bei der Oxydation mit freiem Sauerstoff auch noch Methylpropylketon neben geringen Mengen höher siedender, nicht untersuchter Producte u. etwas einer harzartigen u. einer gummiartigen fixen Säure ($C_6H_{10}O_3$?) Nachweis, Trennung und Reindarstellung aller dieser Verbindungen. Theoretisches. Methyläthylacrylsäure, Darst. Eig. Zus. Krystallform, Salze (Calcium, Silber). Reduction. Bild. v. Capronsäure (Methylpropylessigsäure.) Ca-Salz der letzteren. Bromadditionsproduct der Methyläthylacrylsäure, Dibromcapronsäure, Darst. Eig. Zus. Krystallform Reduction der Dibromcapronsäure mittelst Natriumamalgams in Alkohol. Lösung, vornehmlich Rückbildung von Methyläthylacrylsäure. Verhalten d. Dibromcapronsäure gegen Wasser bei 100° im geschlossenen Rohre. Bildg. v. Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, gebromtem Amylen, Kohlensäure u. Dioxycapronsäure (identisch mit der aus Methyläthylacroleïn erhaltenen). Trennung u. Reindarstellung dieser Substanzen. Theoretisches. Rückblick. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 10—87.

— (Condensationsproduct des Propionaldehyds), Bildg. b. d. Zersetzung des Propionaldehydammoniaks u. des Condensationsproductes $C_{15}H_{29}N_3$

durch Säuren. Kann durch Sättigen mit Ammoniak u. nachheriges Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre in Parvolin u. Picolin (letzteres in geringer Menge) übergeführt werden, Alfred Waage. 711, 714—717, 725—726.

Methyläthylacrylsäure (αMethyl-βÄthyl-Acrylsäure): Bild. b. d. Oxydation d. Methyläthylacroleïns, Trennung v. anderen Säuren. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Calcium, Silber). Bromadditionsproduct. Dibromcapronsäure. Reduction. Bild. v. Capronsäure (Methylpropylessigsäure). Eig. Zus, Ca-Salz. Constitution. Theoretisches, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 47. 51, 58—59, 63, 68—70, 70—87.

— — Rückbildung aus Dibromcapronsäure, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 78—80.

— Kryst. Best. V. v. Lang. 71.

Methylamin: Bildg. desselb. neben geringen Mengen einer zweiten flüchtigen Base, beim Schmelzen des Morphins mit Ätzkali (daneben entstehen Protokatechusäure u. eine zweite krystall. Säure), L. Barth u. H. Weidel. 702.

— Bildg. aus Papaverin b. Schmelzen mit Ätzkali, b. d. trockenen Destillation dieses Alkaloïds u. d. Destillation desselb. über Kalk oder Zinkstaub, Guido Goldschmiedt. 705—706.

Methylbiguanid und seine Verbindungen: Darst. des schwefelsauren Methylbiguanidkupfers als Ausgangsverbindg. aus Dicyandiamid, Kupfersulfat u. 20proc. Methylaminlösung. Ausbeute 80 Proc. der theoretischen Analysen des schwefelsauren Methylbiguanidkupfers. Darst. v. Methylbiguanidkupfer. Eig. Zus. Methylbiguanid. Darst. aus dem Sulfat durch Baryumhydroxyd. Eig. Neutrales Methylbiguanidsulfat a. d. Cu-Verbindg. mittelst H_2S gewonnen. Eig. Zus. saures. Darst. Eig. Zus. Nitrat, Hydrochlorat u. Platindoppelsalz, Chromat, Picrat, Anton Franz Reibenschuh. 388—394.

Methylchlorid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Salzsäure auf Colchiceïn neben Apocolchiceïn, S. Zeisel. 163.

Methyldiphenylaminazylin: Bildg. beim Einleiten v. Stickoxyd in eine alkohol. Lösung v. Methyldiphenylamin. Eig. Zus. E. Lippmann u. F. Fleissner. 797—798.

Methylhydrochinon, neben Hydrochinon und Rohrzucker als Spaltungsproduct des Arbutins auftretend, J. Habermann. 753—786.

Methylpropylacetaldehyd, s. Capronaldehyd.

Methylpropyläthol, s. Hexylalkohol.

Methylpropylcarbin-Carbinol, s. Hexylalkohol.

Methylpropylessigsäure, s. Capronsäure.

Methylpropylketon: Bildg. b. d. Oxydation des Hexylalkohols (Methylpropyläthols) neben Capronsäure u. Hexylcapronat. Eig. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 35.

— Bildg. neben verschied. Säuren b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns. Eig. Zus. gibt b. d. Oxydation Essigsäure u. Propionsäure, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 55—58.

— Bildg. aus Dibromcapronsäure b. d. Behandlung derselben mit Wasser, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 80—81.

Mizzonit, s. Skapolithreihe.

Monobromdinitromethan: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf α-Bibromcampher, Trennung v. anderen mitgebildeten Producten. Eig. Zus. Kaliumverbindg. Leichte Zersetzlichkeit. Bildg. v. Tetrabromkohlenstoff, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 554—555, 558—566.

Monochlorcrotonaldehyd: Bildg. b. d. Condensation von Monochloraldehydhydrat mit Aldehyd bei Gegenwart einer Spur v. Salzsäure. Eig. Zus. Addition v. Cl_2, Bildg. v. Butyrchloral. Constitution, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 531—533, 538.

Monochlordibromphenolbrom: Bildg. b. d. Einwirkg v. Chlor auf Tribromphenol, Rudolf Benedikt. 236.

Monochlordibromresorcin: Darst. aus Monochlordibromresorcin-Chlorbrom beim Erwärmen mit Natriumbisulfit. Eig. Zus. Rudolf Benedikt. 227—228.

Monochlordibromresorcin-Chlorbrom: Darst. aus Tribromresorcin und Chlor. Eig. Zus. verwandelt sich b. Erwärmen mit Natriumbisulfit in Monochlordibromresorcin (Eig. Zus.), gibt b. Erhitzen auf 175° ein Mol. Brom ab u. verwandelt sich in Dichloroxyldichlor-Dibromdiphenochinon (Eig. Zus.), welches letztere mit Zinn u. Salzsäure Dichlordibromtetraoxydiphenyl gibt. Vergleich der Zersetzung des Monochlordibromresorcin-Chlorbrom b. Erhitzen mit der der anderen bekannten Pentahalogenresorcine, Rudolf Benedikt. 227—229, 230—231.

Monochloressigsäure: Bildg. b. d. Oxydation des αγ-Dichlorcrotonaldehyds mit Salpetersäure (neben Oxalsäure u. etwas Chlorpikrin) u. b. d. Oxydation v. Trichlornormalbutyraldehyd neben Trichlorbuttersäure, etwas Oxalsäure u. Chlorpikrin, Conrad Natterer. 546—547, 552.

Monochlorpyren: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Pyren in Chloroform. Trennung v. höher gechlorten Producten. Eig. Zus. Pikrinsäureverbindg. Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 237—239.

Monochlorpyrenpikrinsäure: Bildg. aus alkohol. Lösungen v. Monochlorpyren u. etwas überschüssiger Pikrinsäurelösung. Eig. Zus. Zersetzlichkeit. Allg. Bemerkungen über Pikrinsäureverbindungen der Substitutionsproducte v. Kohlenwasserstoffen, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 239.

Monocyanpyren, s. Pyrenmonocyanür.

Monocyanpyrenpikrinsäure: Eig. Zus. Darst. aus alkohol. Lösung von Cyanpyren. u. überschüssiger Pikrinsäurelösung. Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 255.

Morphin: Über die Oxydation desselben (vorläufige Mittheilung). Einwirkg. v. Kaliumpermanganat. Bildg. v. syrupöser Säure, die mit Kalk ge-

mischt, trocken destillirt, ein basisches Öl v. Pyridingeruch gibt. Einwirkg. v. Arsensäure, Bildg. einer neuen nicht genau zu charakterisirenden Base. Einwirkung von schmelzendem Ätzkali, Bildg. von Methylamin neben geringen Mengen einer zweiten Base, Protocatechusäure u. einer zweiten noch nicht näher untersuchten krystallisirten Säure. Theoretisches, L. Barth u. H. Weidel. 700—703.

N.

α- u. β-Naphtochinolin, über dieselben. Allgemeines. Plan u. Zweck der Arbeit. Darst. des β-Naphtochinolins aus β-Naphtylamin, Glycerin u. Schwefelsäure u. Nitrobenzol. Eig. Zus. Salzsäureverbindg. Platindoppelsalz. Chromat. Pikrinsäureverbindg. Jodmethylverbindg. Oxydation des β-Naphtochinolins mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. β-Phenylpyridindicarbonsäure. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Kalium neutral u. sauer, Calcium, Baryum neutral. Silber übersauer, Kupfer neutral und Doppelverbindg. v. neutral. mit sauer. Salz). Salzsäureverbindg., Platindoppelsalz Constitution des β-Naphtochinolins u. der β-Phenylpyridindicarbonsäure. — β-Phenylpyridinmonocarbonsäure, Bildg. beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf 180—185° unter Abspaltung v. Kohlensäure (daneben bildet sich etwas gelbes Harz). Darst. Eig. Zus. Salze (Calcium, Kupfer); Oxydation der Monocarbonsäure mittelst Chromsäure. Bildg. v. Nicotinsäure. Identificirung der letzteren durch Vergleich u. Krystallmessung der Platindoppelverbindg. Theoretisches. β-Phenylpyridin. Bildg. b. d. Destillation des β-Phenylpyridindicarbonsauren Kalks mit Ätzkalk. Darst. Eig. Pikrinsäureverbindg. Salzsaure Platindoppelverbindg. Zus. Neben β-Phenylpyridin bilden sich geringe Mengen von Krystallen eines keton-(?) artigen Körpers. Oxydation des β-Phenylpyridins mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. Nicotinsäure (neben Benzoesäure). Theoretisches. Nachweis, dass Nicotinsäure ein Metaderivat. — α-Naphtochinolin: Darst. Salze, Chromat, Jodmethylverbindg. Oxydation des α-Naphtochinolins, 1. mit verd. Chromsäure. Bildg. v. α-Naphtochinolinchinon. Darst. Eig. Zus. Constitution. 2. Mit Kaliumpermanganat. Bild. v. α-Phenylpyridindicarbonsäure. Darst. Eig. Zus. Constitution. Salze (Kalium, Calcium, Kupfer, Silber, sämmtl. neutral). Salzsäureverbindg. Platindoppelverbindg. α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure, Darst. Eig. Zus. Verhalten der α-Phenylpyridindicarbonsäure beim Erhitzen. Bildg. einer nicht genau zu charakterisisenden ketonartigen Substanz. Destillation des dicarbonsauren Kalks mit überschüssigem Ätzkalk. Bildg. v. α-Phenylpyridin; (Darst. Eig. Pikrinsäureverbindg. salzsaure Platindoppelverbindg. Zus.) u. von α-Phenylpyridinketon, Reinigung. Eig. Zus. Pikrinsäureverbindung. Chromat, salzs. Platindoppelsalz, Oxydation des α-Phenylpyridins mittelst Chromsäure. Bildg. v. Picolinsäure. (Identificirung durch Vergleich. d.

Krystallmessungen d. Platindoppelverbindg). Constitution d. Pyridinmonocarbonsäuren. Theoretische Betrachtungen, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 436—479.

α-Naphtochinolinchinon: Bildg. b. d. Oxydation v. α-Naphtochinolin mittelst verd. Chromsäure. Darst, Eig. Zus. Constitution. Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 461—463.

Natrium: Über die Einwirkung desselben auf Campher (s. Campher), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 494—495.

Nickel: Über die Trennung desselben von Kobalt. Historisches. Neue Methode: Oxydation ammoniakal. Lösungen, die mit Salmiak versetzt sind, durch unterchlorigsaures Natron. Überführung des Kobalt in Luteosalz, Verdünnen, Versetzen mit KHO, Fällung des Nickels als Oxydulhydrat. Nöthig, keinen Ueberschuss v. NH_3 anfänglich zuzusetzen, da Nickeloxydulhydrat davon spurenweise gelöst wird. Vergleiche der neuen mit der Fischer'schen u. Liebig'schen Methode. Beispiele. G. Vortmann. 1—10.

Nickelsulfat basisches: Bildg. eines v. constanter Zusammensetzung beim Fällen v. neutralem Sulfat mit Ammoniak oder Soda, J. Habermann. 787.

Nicotidin (Hexahydrometadipyridyl), ein Isomeres des Nicotins. Bildg. b. d. Reduction des Metadipyridyls mittelst Zinn u. Salzsäure. Darst. Eig salzs. Platindoppelverbindg. Giftig. Physiologische Wirkungen, Zd. H. Skraup u, G. Vortmann. 596—602.

Nicotinsäure: Bildg. b. d. Oxydation der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure mittelst Chromsäure. Identificirung mit Nicotinsäure anderer Darstellung durch Vergleich. d. Eig. u. Krystallmessungen der salzsauren Platindoppelverbindg. Constitution. Bild. auch b. d. Oxydation v. β-Phenylpyridin (neben Benzoësäure). Theoretisches, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 453—456, 458—459.

— Bild. b. d. Oxydation des Metadipyridyls. Constitution, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 594—596.

Niere: Über Secretion aus der überlebenden, durchbluteten. Nachweis, dass dieselbe ein harnähnliches Secret liefern kann, in welchem krystalloïde Substanzen sich in relativ grösserer Menge finden als im durchgeleiteten Blute. Wesentliche Bedingung dafür ist die Anwesenheit einer Substanz im Blute, welche die Secretionszellen der Niere zu ihrer specifischen Thätigkeit anregt, M. Abeles. 325—336.

***p*-Nitrodiäthylanilin:** Bildg. b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf Diäthylanilinazylin u. b. d. Oxydation des Nitrosodiäthylanilins. Krystallform. Identität beider Präparate, salzsaure Platindoppelverbindg. Theoretisches, E. Lippmann u. F. Fleissner. 293—296.

***p*-Nitrodimethylanilin:** Bild. b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf Dimethylanilinazylin (identisch mit dem v. Schraube, Weber u. Wurster). E. Lippmann u. F. Fleissner. 292—293.

Nitrooxycampher: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Oxycampher (neben Hydrooxycamphoronsäure u. Oxalsäure), Eig. Zus. Krystallform. Reduction zu Amidooxycampher mittelst Zinn u. Eisessig, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 647—651.

Nitroresorcinsulfosäure: Über dieselbe. Darst. aus Mononitroresorcin- u. Schwefelsäure bei 80—90°. (Daneben bilden sich geringe Mengen Dinitro-Diresorcin Eig. Zus.) Reinigung. Eig. Zus. Barytsalze, neutral. einfach u. zweifach basisches. Einwirkg. v. Brom. Abspaltung der Sulfogruppe, Bildg. v. Dibromnitroresorcin. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure. Bildg. v. Amidoresorcinsulfosäure. Eig. Zus. Krystallform, daneben Bildg. eines schwefelfreien chlorhältigen Körpers (salzsaures Amidoresorcin od. salzs. Diamidodiresorcin?). Überführung der Amidoresorcinsulfosäure durch langes Behandeln mit Zinn u. Salzsäure in einen schwefelfreien Körper, der noch nicht näher untersucht ist, K. Hazura. 610—615.

Nitrosodiäthylanilin-α-Perjodid: Eig. Zus. Krystallform, F. W. Dafert. 506—507.

Nitrosodiäthylanilin-β-Perjodid: Eig. Zus. F. W. Dafert. 507—508.

Nitrosodimethylanilin-α-Perjodid: Eig. Zus. F. W. Dafert. 506.

Nitrosodimethylanilin-β-Perjodid: Eig. Zus. F. W. Dafert. 506.

O.

Opiansäure: Über einige Abkömmlinge derselben. Bildg. eines complicirten Anhydrids, Triopianid, beim längeren Erhitzen von Opiansäure auf 180—190°. Eig. Zus. Bildungsgleichung. Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali auf Triopianid, Bildg. v. Mekonin u. Hemipinsäure. Einwirkg. von conc. Kalilauge. Bild. v. Opiansäure. Theoretisches. Einwirkg. v. Brom auf Triopianid. Bildg. v. Bromopiansäure (Eig. Zus. Barytsalz), identisch mit der v. Prinz, neben geringen Mengen eines anderen krystallinischen Körpers (vielleicht ein Bromsubstitutionsproduct des Triopianids). Einwirkg. v. Salpetersäure auf Triopianid. Anhang. Einwirkg. v. verd. Salzsäure auf Hemipinsäure, Bildg. v. Isovanillinsäure u. Protocatechusäure. Analogie mit d. Einwirkg. verdünnter Salzsäure auf Opiansäure, Rudolf Wegscheider. 262—271.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. kochender Kalilauge auf Triopianid. Rudolf Wegscheider. 266.

Oxalsäure: Spaltungsproduct der Chelidonsäure b. Erhitzen mit Alkalien (neben Aceton), Ad. Lieben u. L. Haitinger. 274.

— Bildg. b. d. Oxydation des αγ-Dichlorcrotonaldehyds mit Salpetersäure (neben Monochloressigsäure u. etwas Chlorpikrin), Conrad Natterer. 546—547.

— Bildg. in geringen Mengen b. d. Oxydation des Trichlorbutyraldehyds (neben Trichlorbuttersäure, Monochloressigsäure u. etwas Chlorpikrin), Conrad Natterer. 552.

Oxalsäure; Bildg. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Diisopropylglycol. Wilhelm Fossek. 668—669.

— Bildg. in geringer Menge b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Papaverin neben Protokatechusäure, Methylamin, Dimethylhomobrenzkatechin u. anderen Producten, Guido Goldschmiedt. 705—706.

Oxycampher aus β-Bibromcampher, über denselben. Darst. Eig. Salze (Natrium, Baryum). Einwirkg. v. Acetylchlorid v. Bromwasserstoff u. Phosphorpentachlorid auf Oxycampher. Oxydation. Einwirkg. v. Chromsäure, Bildg. v. Kohlensäure u. Essigsäure neben geringen Mengen v. Hydrooxycamphoronsäure. Einwirkung v. Kaliumpermanganat. Einwirkg. v. Salpetersäure. Bildg. v. Nitrooxycampher, Oxalsäure u. Hydrooxycamphoronsäure. Eig. des Nitrooxycampher. Zus. Krystallform. Überführung in Amidooxycampher. Salzsäure-Verbindg. u. Platindoppelsalz derselben, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 643—651.

Oxychinolin, Bildg. desselben neben Kohlensäure beim starken Erhitzen der Xanthochinsäure. Darst. Eig. Salzsaure Platindoppelverbindg. Pikrinsäureverbindg. Nitroproduct. Nachweis, dass dieses Oxychinolin im Benzolkern hydroxylirt u. identisch mit dem synthetisch dargestellten *p*-Oxychinolin sei. Der Methyläther dieses Oxychinolins ist identisch mit Königs Chinolidin (Oxylepidin), Zd. H. Skraup. 696—699.

***p*-Oyychinolin,** s. Oxychinolin.

***p*-Oxychinolin-Methyläther,** Constitution. Zd. H. Skraup. 699.

Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol. Darst. aus Hydrochinon beim Schmelzen desselben mit Ätznatron, Trennung von mitgebildeten anderen Körpern. Reinigung. Eig. Zus. Theilweise Zurückverwandlung in Hydrochinon b. d. Destillation im Wasserstoffstrome. Stellungsfragen. Theoretisches, L. Barth u. J. Schreder. 176—181.

Oxylepidin, s. *p*-Oxychinolin-Methyläther.

Oxyphenylmerkaptan, Bildg. b. d. Reduction des Di-oxyphenyl-disulfids. Darst. Eig. Zus. Const. Ludwig Haitinger. 170—175.

Oxypyridin, Bildg b. Erhitzen der Ammonchelidonsäure neben Kohlensäure und Wasser. Salzsäureverbindg. Chloroplatinat. Reduction b. d. Destillation über Zinkstaub. Bildg. v. Pyridin. Constitution. Dibromoxypyridin. Darst. Eig. Chlorhydrat u. Chloroplatinat. Wahrscheinl. Identität dess. mit dem v. Hofmann aus Piperidin dargestellten Dibrompyridin, Ad. Lieben u. L. Haitinger. 339—340.

P.

Papaverin, über dasselbe (vorläufige Mittheilung), Oxydationsversuche. Einwirkg. v. Braunstein u. Schwefelsäure, Bildg. nicht krystallisirender Substanzen, Einwirkg. v. Kaliumpermanganat. Bild. v. Ammoniak u. v. einer syrupösen Säure, deren Salze amorph u. deren Barytsalz mit Ätzkalk geglüht, pyridinartig riechende Dämpfe gibt. Einwirkg. v. schmelzendem Kali, Bildg. v. Methylamin u. Dimethylhomobrenzkate-

chin (daraus durch Chamäleon Protokatechudimethyläthersäure) als flüchtigen, v. Protokatechusäure, Oxalsäure und einigen noch nicht näher charakterisirten krystallinischen Substanzen (darunter eine durch Eisenchlorid roth, eine violett gefärbt wird) als nicht flüchtigen Producten. Trockene Destillation des Papaverins, Bild. v. Methylamin u. Dimethylhomobrenzkatechin, die wahrscheinl. auch b. d. Destillation über Kalk oder Zinkstaub entstehen. Einwirkg. v. Barytwasser u. Natriumamalgam. Nachweis, dass kein Acetylproduct des Papaverins erhalten werden kann, daraus auf Abwesenheit von Hydroxylgruppen zu schliessen. Einwirkg. v. Salzsäure bei 130° auf Papaverin, Bildg. v. Chlormethyl (wahrscheinl.) u. eines dicken Öls, in dem wohl nach den Reactionen Homobrenzkatechin enthalten sein dürfte. Guido Goldschmiedt. 704—707.

Paramidoazobenzolparasulfosäure, Bildg. a. d. entsprechenden Nitroverbdg. Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Silber). Liefert beim Abbau Sulfanilsäure u. Paraphenylendiamin. Constitution. Schlussbetrachtungen, J. V. Janovsky. 279—283.

Paranitroazobenzolparasulfosäure, Bildg. b. d. Nitrirung v. Azobenzolparasulfosäure. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum, Silber, Blei) Überführung in die entsprechende Amidoverbindg. Beim vollständigen Abbau liefert sie sowie die Amidosäure neben Sulfanilsäure, Paraphenylendiamin, dadurch Constitution aufgeklärt. Schlussbetrachtungen, J. V. Janovsky. 276—283.

Paraoxybenzoësäure, zur Kenntniss der Destillationsproducte des Kalksalzes derselben. Nachweis, dass als flüchtige Producte neben Phenol in geringen Mengen Diphenylenoxyd u. Carbonyldiphenyloxyd entstehen. Eig. Zus. der letzteren. Theoretisches. Guido Goldschmiedt. 127—130.

Parvolin, Bildg. b. d. Zersetzung des Condensationsproductes $C_{15}H_{29}N_3$ (aus Propionaldehydammoniak) mittelst verd. Säuren. Darst. aus dem Rohproducte, welches durch Zerfliessenlassen des Propionaldehydammoniaks bei gewöhnl. Temp. entsteht, durch Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 230° neben etwas Picolin (u. nicht basisch. Producten). Parvolin bildet sich auch neben geringen Mengen Picolin, wenn das Condensationsproduct $C_{15}H_{29}N_3$ od. seine Mutterlaugen auf 230° erhitzt werden, oder wenn das Product d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Methyläthylacroleïn im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wird. Bildungsgleichung des Parvolins, Platindoppelverbindg. dess. Eig. Zus. der freien Base. Pikrinsäure- und Golddoppelverbindg. Oxydation des Parvolins mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. Lutidinsäure, Schlüsse auf die Constitution des Parvolins aus dieser Bildg. Destillation d. Lutidinsäure mit Kalk. Bildg. v. Pyridin, Alfred Waage. 715—716, 718—731.

Pentachlorphenol: Darst. Einwirkg. v. Chlor in salzsaurer Lösung. Bildg. v. Pentachlorphenolchlor (?). Eig. Zus. Einwirkg. v. Chlor in Eisessiglösung. Bild. v. Hexachlorphenolchlorid. Eig. Zus. (daneben scheint

sich eine geringe Menge v. Langer's Hexachlorphenol (?) zu bilden, Eig. Zus.) Pentachlorphenolchlor u. Hexachlorphenolchlorid geben beim Reduciren mit Zinn u. Salzsäure Pentachlorphenol, R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 606—609.

Pentachlorphenoläther (?): Bildg. b. d. Einwirkg. v. Benzol u. Chloraluminium auf Hexachlorphenolchlorid, R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 609.

Pentachlorphenolchlor (?): Bildg, b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Pentachlorphenol in Salzsäure. Eig. Zus. Rückbildg. v. Pentachlorphenol b. d. Reduct. mittelst Zinn u. Salzsäure, R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 607—608.

Pepton, Propepton u. Eiweiss: Verhalten der Gallensäure zu denselben (s. Gallensäuren), Richard Maly. 91—108.

Perjodide: Studien über dieselben. 1. Perjodide d. Trialkylphenyliumjodide. Allgemeines. Darst. Bild. Eig. Verhalten gegen Reagentien. Trimethylphenyliumtrijodid. Darst. Eig. Zus. Trimethylphenyliumpentajodid. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Triäthylphenyliumtrijodid. Darst. Eig. Zus. Triäthylphenyliumpentajodid. Darst. Eig. Zus. Krystallform. 2. Perjodide d. Nitrosodialkylaniline. α- u. β-Reihe. Methode d. Analyse. Bildg. u. Darst. Eig. Verhalten gegen Reagentien. Nitrosodimethylanilin-α-Perjodid. Eig. Zus. β-Perjodid, Eig. Zus. Nitrosodiäthylanilin-α-Perjodid. Eig. Zus. Krystallform. β-Perjodid. Eig. Zus. 3. Pyridin-Perjodid, Darst. Eig. Zus. 4. Chinolin-Perjodid, zweites. Darst. Eig. Zus Schlussbetrachtungen. F. W. Dafert. 496—511.

Phenol: Bildg. desselb. b. d. trockenen Destillation d. verschiedenen Salicylsäureanhydride, Guido Goldschmiedt. 121—126.

— Neue Derivate desselb. siehe Trichlorphenolchlor u. Trichlorphenolbrom. Trichlor- u. Tribromphenol, Pentachlorphenol, Pentachlorphenolchlor, Hexachlorphenol, Hexachlorphenolchlorid und: Benzol, Chlor- u. Bromoxylderivate desselben.

Phenolnatrium: Über die Einwirkg. v. Schwefel auf dasselbe, Bildg. v. Dioxyphenyl-disulfid, Darst. Zus. Eig. Salze (Natrium, Kalium) Dimethyläther. Überführung durch reducirende Substanzen in Oxyphenylmerkaptan. Darst. Eig. Zus. Constitution. Oxydation des Methyläthers des Di-oxyphenyl-disulfids. Bildg. v. Anisolorthosulfosäure (letztere mit Kali geschmolzen lieferte Brenzkatechin). Zur Sicherstellung der Constitution Überführung der Phenolorthosulfosäure in Anisolorthosulfosäure daraus als neuer Körper mit PCl_5 das Chlorid krystallisirt abgeschieden u. aus dem letzteren durch Zink u. Salzsäure der Dimethyläther des oben beschriebenen Di-oxyphenyl-disulfids erhalten. Ludwig Haitinger. 165—175.

Phenolorthosulfosäure: Überführung in Anisolorthosulfosäure etc. u. weiter in Dimethyläther des Di-oxyphenyl-disulfids, Ludwig Haitinger. 174 bis 175.

Phenylamidoisäthionsäure (Phenyltaurin): Bildg. b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid (neben CO_2 u. Anilin). Eig. Zus. Salze (Baryum, Kalium), Rudolf Andreasch. 137—141.

Phenylenoxyd: Unmöglichkeit, dasselbe unter den Producten der trockenen Destillation der verschiedenen Salicylsäureanhydride nachzuweisen, Guido Goldschmiedt. 121—126.

α-Phenylpyridin, Bild. b. d. Destillation des α-phenylpyridindicarbonsauren Kalks mit überschüssigem Ätzkalk (neben α-Phenylpyridinketon). Darst. Eig. Pikrinsäureverbindg. Salzsaure Platindoppelverbinbg. Zus. Oxydation mittelst Chromsäure. Bildg. v. Picolinsäure, Zd. H. Skraup u. A Cobenzl. 472—479.

β-Phenylpyridin: Bildg. b. d. Destillation des β-phenylpyridindicarbonsauren Kalks mit überschüssigem Ätzkalk, Darst. Eig. Pikrinsäureverbindg. Salzsaure Platindoppelverbindg. Zus. Oxydation des β-Phenylpyridins mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. Nicotinsäure und Benzoësäure. Theoretisches, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 456—459.

α-Phenylpyridindicarbonsäure: Bildg. b. d. Oxydation v. α-Naphtochinolin mittelst Kaliumpermanganat, Darst. Eig. Zus. Constitution. Salze (Kalium, Calcium, Kupfer, Silber, sämmtlich neutral). Salzsäureverbindg. Platindoppelverbindg. Dibromproduct. Verhalten der Dicarbonsäure beim Erhitzen. Bildg. eines nicht näher zu charakterisirenden ketonartigen Körpers. Destillation des α-phenylpyridindicarbonsauren Kalks mit überschüssigem Ätzkalk. Bildg. v. α-Phenylpyridin u. α-Phenylpyridinketon, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 463—475.

β-Phenylpyridindicarbonsäure: Bildg. b. d. Oxydation des β-Naphtochinolins mittelst Kaliumpermanganat. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Kalium, neutral u. sauer, Calcium, Baryum, neutral, Silber, übersauer Kupfer, neutral u. Doppelverbindg. v. neutral. u. saurem Salz). Salzsäureverbindg. Platindoppelsalz. Constitution. Überführung b. Erhitzen auf 185° in Monocarbonsäure unter Abspaltung v. CO_2 u. b. d. Destillation des Kalksalzes mit überschüssigem Kalk in β-Phenylpyridin, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 442—450, 456.

α-Phenylpyridinketon: Bildg. b. d. Destillation des α-Phenylpyridindicarbonsauren Kalks mit überschüssigem Ätzkalk (neben α-Phenylpyridin). Reinigung. Eig. Zus. Pikrinsäureverbindg. Chromat. salzsaures Platindoppelsalz, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 472—475.

β-Phenylpyridinmonocarbonsäure: Bildg. b. Erhitzen der Dicarbonsäure auf 185° unter Abspaltung v. CO_2. Darst. Eig. Zus. Salze (Calcium, Kupfer), Oxydation mittelst Chromsäure. Bildg. v. Nicotinsäure. Theoretisches, Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl. 450—456.

Phenyltaurin, s. Phenylamidoisäthionsäure.

Phloroglucin: Rückbildg. dess. aus Tribromphloroglucin b. Kochen des letzteren mit überschüssiger wässeriger Jodkaliumlösung (1:7), s. auch Tribrom- u. Bromdijodphloroglucin, R. Benedikt u. M. v. Schmidt. 605—606.

Picamar: Über Reichenbach's Picamar. Darst. aus Buchen- od. Birkenrindentheer. Trennung v. Propylpyrogallussäure-Dimethyläther u. sog. Blauöl. Reinigung. Eig. Zus. Acetylverbindg. Kaliverbindg. Einwirkg. v. conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre b. 140°. Abspaltung v. Chlormethyl, Bildg. v. Propylpyrogallussäure, daher Picamar als Propylpyrogallussäuremonomethyläther anzusehen. Theoretisches, P. Pastrovich. 182—187.

— Reichenbach's, über dasselb. Historisches. Untersuchung eines Reichenbach'schen Originalpräparats. Eig. Zus. Nachweis, dass dasselbe Propylpyrogallussäure-Dimethyläther sei. Picamarkalium, Acetylpicamar, Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. des letzteren. Dibromacetylpicamar, Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. Gustav Niederist. 487—493.

Picolin: Bildg. in geringen Mengen neben Parvolin beim Erhitzen des zerflossenen Rohproductes der Einwirkg. v. Ammoniak auf Propionaldehyd auf 230°, auch beim Erhitzen des Condensationsproductes $C_{15}H_{29}N_3$ oder seiner Mutterlaugen auf 230°, endlich auch, wenn man das Product d. Einwirkung v. Ammoniak auf Methyläthylacroleïn im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Eig. Platindoppelsalz, Alfred Waage. 718—720, 722—723, 725.

Picolinsäure: Bildg. b. d. Oxydation des α-Phenylpyridins mittelst Chromsäure, Identificirung durch krystallograph. Vergleiche d. salzsauren Platindoppelverbindg. Constitution. Theoretische Betrachtungen. Zd. H. Skraup u. A. Cobenzl, 475—479.

Pimelinsäure, zur Kenntniss derselben. Darst. aus Isoamylen. Bildg. von zwei isomeren Säuren, von denen die eine krystallisirte schon beschrieben ist. Die zweite ist amorph. Eig. Zus. derselb. Calciumsalz. Überführung durch das Bromproduct in eine Säure $C_7H_{10}O_5$ (wasserstoffärmere Oxysäure, vielleicht Ketonsäure). Eig. Zus. A. Bauer. 345—348,

Propepton, Pepton u. Eiweiss: Verhalten der Gallensäuren zu denselben (s. Gallensäuren), Richard Maly. 91—108.

Propionaldehyd: Einwirkg. v. Ammoniak auf denselben (synthetische Darst. des Parvolins). Allgemeines u. Historisches über Aldehydammoniake. Propionaldehydammoniak. Bildg. beim Einleiten v. Ammoniak in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung v. Propionaldehyd in Petroleumäther. Eig. leichte Zersetzlichkeit. Zus. Einwirkg. v. Säuren. Bildg. v. Propionaldehyd u. dessen Condensationsproducte, $C_6H_{10}O$, Methyläthylacroleïn. Zersetzung nach Entfernung d. Kältemischung, Bildg. v. complicirten Gemischen (Condensationsproducten). Umwandlung b. Stehen an der Luft, resp. b. Einleiten v. Kohlensäure in die verflüssigte Masse, Bildg. eines eigenthüml. sauerstofffreien krystallisirten Zersetzungs-, resp. Condensationsproductes $C_{15}H_{29}N_3$, dem möglicherweise die Constitution eines Hydramides zukommen könnte. Eig. Zus. Krystallform. Zerlegung dieses Productes durch Säuren (Schwefelsäure). Bildg. v. Propionaldehyd, Methyläthylacroleïn, Ammoniak u. Parvolin. Bildungs- u. Zersetzungsgleichungen für den Körper $C_{15}H_{29}N_3$.

Erklärungsversuch für die Mitwirkung d. Kohlensäure an dem Bildungsprocesse. Darst. des Parvolins. Dieses entsteht auch durch Erhitzen des zerflossenen Rohproductes der Einwirkg. v. Ammoniak auf Propionaldehyd auf 230° neben etwas Picolin, wahrscheinl. Hexylalkohol u. einem anderen nicht basischen, terpentinölartig riechenden Körper. Die zwei Basen entstehen auch, wenn man den Körper $C_{15}H_{29}N_3$ od. seine Mutterlaugen auf 230° erhitzt, od. wenn man das Product d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Methyläthylacroleïn im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Bildungsgleichung des Parvolins. Platindoppelverbindg. dess. Eig. Zus. d. freien Base. Pikrinsäure- u. Golddoppelverbindg. Eig. des Picolins. Platindoppelsalz. Oxydation des Parvolins mittelst Kaliumpermanganat. Bildg. v. Lutidinsäure (Eig. Zus. Cadmiumsalz). Destillation mit Kalk, Bildg. von Pyridin (Platindoppelsalz). Anhang: Bemerkungen über die Stickstoffbestimmungen nach Dumas, Alfred Waage. 708—732.

Propionaldehydammoniak: Darst. durch Einleiten v. trockenem Ammoniak in eine stark gekühlte Lösung des Aldehyds in Petroleumäther. Eig. leichte Zersetzlichkeit. Zus. Einwirkg. v. Säuren. Bildg. v. Propionaldehyd u. dessen Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ (Methyläthylacroleïn) Zersetzung b. Stehen b. gewöhnl. Temp. Bildg. complicirter Gemische (Condensationsproducte) aus denen beim Stehen an der Luft oder beim Einleiten von Kohlensäure ein krystallisirter Körper $C_{15}H_{29}N_3$ sich abscheidet, Alfred Waage. 709—714.

Propionsäure: Bildg. b. d. Oxydation des Methyläthylacroleïns neben anderen flüchtigen u. nicht flüchtigen Säuren. Trennung v. denselben, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 45—70.

— Bildg. b. d. Oxydation des Methylpropylketons neben Essigsäure, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 57.

Propylen, s. Dichlorpropylen.

Propylpyrogallussäure aus Picamar u. conc. Salzsäure unter Druck. Eig. Zus., P. Pastrovich. 184, 187.

Propylpyrogallussäure-Dimethyläther, s. Picamar.

Propylpyrogallussäuremonomethyläther, identisch mit Picamar, P. Pastrovich. 184—187.

Protokatechusäure: Bildg. b. d. Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Hemipinsäure (neben Isovanillinsäure), Rudolf Wegscheider, 270—271.

— Bildg. beim Schmelzen v. Morphin mit Ätzkali neben einer zweiten krystallisirten Säure, Methylamin u. etwas einer anderen flüchtigen Base, L. Barth u. H. Weidel. 701—702.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Papaverin, neben Oxalsäure, Methylamin, Dimethylhomobrenzkatechin und anderen Producten, Guido Goldschmiedt. 705—706.

Protokatechudimethyläthersäure: Bild. b. d. Oxydation des Dimethylhomobrenzkatechins (aus Papaverin) mittelst Chamäleon Eig. Zus., Guido Goldschmiedt, 705.

Pseudophenanthrolin, u. Derivate desselben. Darst. v. Pseudophenanthrolin aus p-Diamidobenzol, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure, Trennung von nicht in die Reaction getretenem Phenylendiamin und etwas gebildeten Chinolin, Eig. Zus. Hydrat. Chlorhydrat, saures und neutrales, vom letzteren auch Krystallform, Chromat. salzs. Platindoppelverbindung. Dijodmethyl-Pseudophenanthrolin, Krystallform, Monojodmethyl-Pseudophenanthrolin. Constitution. Brom- und Jodadditionsproducte: Pseudophenanthrolintetrabromid. Darst. Eig. Zus. geht beim Liegen an der Luft in Pseudophenanthrolindibromid über. Eig. Zus. Beide Substanzen sind Additionsproducte da sie mit Ammoniak wieder Pseudophenanthrolin liefern. Das Tetrabromid gibt mit Alkohol erwärmt zweifach bromwasserstoffsaures Pseudophenanthrolin-Dibromid. Eig. Zus., beim Kochen mit mehr Alkohol aber bromwasserstoffsaures Phenanthrolin (zweifachsaures Salz mit etwas einfachsaurem verunreinigt). Eig. Zus. Pseudophenanthrolinperjodide Darst. Bild. Eig. Zus., wonach wahrscheinlich ein Dijodid vorliegt, beim Kochen mit Alkohol entsteht daraus wahrscheinlich jodwasserstoffsaures Phenanthrolindijodid. Eig. Zus. Oxydation des Pseudophenanthrolins mittelst Kaliumpermanganat, Bild. von Metadipyridyldicarbonsäure, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 570—585.

Pyren: Über Derivate desselben. Einwirkg. v. Chlor auf Pyren in Chloroformlösung, Bild. von einem Mono-, zwei Di-, einem Tri- und einem Tetrachlorpyren neben etwas leicht schmelzbaren Harzes. Trennung dieser Substanzen. Eig. Zus. dieser Körper. Monochlorpyrenpikrinsäure, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Pyren in der Wärme, Bild. v. Pyrendisulfosäure, Eig. Salze (Kalium, Baryum, Calcium). Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali auf Pyrendisulfosäure Bild. v. schmierigen Körpern u. nur wenig krystallinischen Substanzen, die bei der Zinkstaubreaction vornehmlich Pyren neben Spuren eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffs liefern; bei sehr kurzer Schmelzdauer, Bild. v. Pyrenmonosulfosäure in Form ihres schwer löslichen, schwer zersetzlichen Kalisalzes, Eig. Zus. Theoretisches. Destillation des pyrendisulfosauren Kali mit Cyankalium od. Blutlaugensalz. Bild. v. Pyrenmonocyanür, Reinigung, Eig. Zus. Daraus eine Pyrenmonocyanür-Pikrinsäure (Eig. Zus.), ferner von Pyrendicyanür Eig. Zus. und etwas regenerirtem Pyren. Einwirkung von Ätzkali auf die Pyrencyanüre 1. auf Pyrenmonocyanür, Bild. v. Pyrenmonocarbonsäure, Eig. Zus. Salze (Baryum, Calcium, Silber) u. regenerirtem Pyren, neben Spuren einer anderen krystallisirten Substanz. 2. auf Pyrendicyanür, Bild. v. Pyrenmonocarbonsäure, Pyren u. Spuren der früher erwähnten krystall. Substanz, daneben wahrscheinl. von etwas Pyrendicarbonsäure, Schlussbemerkungen, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 237—261.

— s. Pyrenchinon.

Pyrenchinon: Über dasselbe. Historisches. Oxydation des Pyrens. Bild. v. zwei Oxydationsproducten, einem in Natriumcarbonat unlöslichen und einem darin löslichen. 1. in kohlensaurem Natron unlösliches Oxydationsproduct. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Erwies sich, von Nebenproducten abgesehen, im Wesentlichen als Gräbes Pyrenchinon im Widerspruch zu den Angaben v. Hintz. Verhalten des Pyrenchinons bei der Destillation über Zinkstaub, über Natronkalk u. über Ätzkalk; in allen drei Fällen Rückbildung v. Pyren (neben nicht charakterisirten Producten). Verhalten des Pyrenchinons in der Kalischmelze, (vielleicht) Bild. einer Säure u. von Pyrenhydrochinon. Einwirkg. v. Brom auf Pyrenchinon, Bild. v. Di- u. Tribrompyrenchinon, Eig. Zus. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Pyrenchinon, Bild. v. Nitroproducten, die wahrscheinl. weniger Kohlenstoff im Molecül enthalten als das Pyren. Einwirkg. v. Zinkstaub u. Ammoniak auf Pyrenchinon, Bild. v. Pyrenhydrochinon. Eig. Zus. leichte Rückbildung v. Chinon aus letzterem. Constitution des Pyrenhydrochinons, erschlossen aus einer Diacetylverbindung. Darst. Eig. Zus. der letzteren. Allgemeine Bemerkungen. 2. in kohlensaurem Natron lösliches Oxydationsproduct, Trennung v. Verunreinigungen. Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 309—324.

Pyrendicarbonsäure (?): Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Pyrendicyanür neben Monocarbonsäure u. anderen Producten, Eig., Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 259—260.

Pyrendicyanür: Bild. in geringer Menge b. d. Destillation v. Pyrendisulfosaurem Kali mit Cyankalium od. Blutlaugensalz; Trennung v. anderen Producten, Eig. Zus., Guido Goldschmiedt u. Rud. Wegscheider. 255—256.

Pyrendisulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelsäure in der Wärme auf Pyren. Eig. Salze (Kalium, Baryum, Calcium). Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali auf Pyrendisulfosäure, Destillation von pyrendisulfosaurem Kalium mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 242—256.

Pyrenhydrochinon: Bild. b. d. Einwirkg. von Zinkstaub u. Ammoniak auf Pyrenchinon (vielleicht b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Pyrenchinon). Darst. Eig. Zus. Leichte Rückbildg. v. Chinon, schon beim Stehen der Lösung des Hydrochinons an d. Luft, momentan nach Zusatz v. Eisenchlorid. Constitution, erschlossen aus einer Diacetylverbindung, Guido Goldschmiedt. 316—317, 320—322.

Pyrenmonocarbonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Pyrenmonocyanür. Reinigung, Eig. Zus., Salze (Baryum, Calcium, Silber). Bildg. in geringer Menge auch b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Pyrendicyanür, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 256—258, 259—360.

Pyrenmonocyanür: Bild. b. d. Destillation von pyrensulfosaurem Kali mit Cyankalium od. Blutlaugensalz, Trennung von mitgebildeten Sub-

stanzen, Eig. Zus. Pikrinsäureverbindung, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 252—255.

Pyrenmonosulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali (durch kurze Zeit) auf Pyrendisulfosäure, Kalisalz, Eig. Zus. Bemerkungen, Guido Goldschmiedt u. Rudolf Wegscheider. 249—252.

Pyridin: Bild. b. Destillation von Oxypyridin od. Ammonchelidonsäure über erhitzten Zinkstaub. Constitution dess., Ad. Lieben u. L Haitinger. 339—340.

— Bild. aus Lutidinsäure (aus synthetischem Parvolin) beim Erhitzen mit Kalk, Platindoppelsalz, Alfred Waage. 730—731.

— s. Phenylpyridin, Phenylpyridincarbonsäuren, Phenylpyridinketon.

Pyridin-Perjodid: Darst. Eig. Zus., F. W. Dafert. 508—509.

R.

Resorcin, neue Derivate desselben, s. Trichlor-Tribromresorcin, Trichlorresorcinbrom, Monochlordibromresorcin-Chlorbrom, Monochlordibromresorcin, Trichlorresorcinchlor, Tribromresorcinbrom u. Benzol, über Chlor- und Bromoxylderivate desselben. Tribromresorcin und Nitroresorcinsulfosäure und Derivate. Dibromnitroresorcin.

Ripon, s. Skapolithreihe.

Römerit, Botryogen und natürlicher Magnesia-Eisenvitriol. Historisches Nachweis, dass die drei genannten Mineralien verschiedene Species darstellen, verschieden durch die Krystallform und (wenigstens für das erste und dritte) auch durch die chemische Zusammensetzung, J. Blaas. 833—849.

— (wasserhaltiges Doppelsulfat beider Oxyde des Eisens mit Zink). Kryst. Best. *a)* des von Rammelsberg bei Goslar, *b)* des von Persien stammenden Minerals. Übereinstimmung beider. Nachweis, dass die älteren Messungen von Grailich unrichtig u. d. Mineral dem triklinen Systeme angehört, J. Blaas. 834—844.

— Kryst. Best., J. Blaas. 835—843, 846.

Rohrzucker (od. eine isomere Zuckerart) als Spaltungsproduct des Arbutins neben Hydrochinon u. Methylhydrochinon, J. Habermann, 785.

S.

Säure, neue, aus der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$. Darst. aus Monochlor- od. Monobromkorksäure mittelst Cyankalium und Ätzkali. Eig. Zers. ind. Wärme, Regenerirung v. Korksäure unter CO_2 Abspaltung. Neue Salze (Blei, Eisen), A. Bauer. 341—344.

Salicylsäure: Bild. b. d. trockenen Destillation der verschiedenen Salicylsäureanhydride, Guido Goldschmiedt. 121—126.

Salicylsäureanhydride: Über die Zersetzungsproducte ders. bei der Destillation. Nachweis, dass bei der Destillation der verschiedenen

Salicylsäureanhydride stets Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd gebildet werden (bei der Destillation des Einwirkungsproductes von $POCl_3$ auf salicylsaures Natron, daneben auch noch Märker's „terpentinartige Substanz") niemals aber das von Limpricht, Märker, Kraut, Schröder und Prinzhorn beschriebene C_6H_4O (Phenylenoxyd) erhalten wurde, Guido Goldschmiedt. 121—126.

Sauerstoff: Über die Verflüssigung desselben u. d. Erstarrung d. Schwefelkohlenstoffs und Alkohols. Die dazu nöthige Temperatur erhält man, wenn man flüssiges Äthylen im Vacuum sieden lässt. Eig. d. flüssigen Sauerstoffs. Temperatur- und Druckangaben, Sigm. v. Wroblewski u. K. Olszewski. 337—338.

Scandium: Trennung von anderen Gadoliniterden (s. Gadolinit), Carl Auer v. Welsbach. 630—642.

Schwefel: Über die Einwkg. dess. auf Phenolnatrium, Ludwig Haitinger. 165—175.

Schwefelalkalien, s. Sulfide.

Schwefelkohlenstoff: Über die Erstarrungstemperatur desselben, Sigm. v. Wroblewski u. K. Olszewski. 338.

Schwefelverbindungen: Über die Einwirkg. von Kaliumpermanganat auf einige derselben. Historisches. 1. Unterschwefligsaure Alkalien (Thiosulfate). Nachweis, dass das Permanganat die Thiosulfate weder in saurer noch in neutraler, wohl aber in alkalischer Lösung vollständig oxydire. Nachweis, dass im letzteren Falle der Verbrauch des Oxydationsmittels unabhängig von der Concentration der Permanganatlösung ist. Beleganalysen. Beweis, dass der dabei entstehende Manganniederschlag in diesem Falle nicht die von Morawski u. Stingl angegebene Zusammensetzung $Mn_4KH_3O_{10}$, sondern nach mehreren Analysen übereinstimmend die Formel $Mn_3KH_3O_8$ besitze. Reactionsgleichung für den obigen Oxydationsvorgang, aus dem auch ersichtlich ist, dass die vollständige Oxydation nur in alkalischer Lösung vor sich geht. 2. Schwefligsaure Alkalien (Sulfite). Nachweis, dass dieselben in saurer Lösung nicht u. neutraler und alkalischer aber vollständig schon bei gewöhnl. Temp. oxydirt werden. Die Menge des verbrauchten Permanganates ist abhängig v. d. Concentration d. Lösung, daher auch die Manganniederschläge wechs. Zusammensetzung zeigen. Beleganalysen. 3. Schwefel-alkalien (Sulfide). Nachweis, dass dieselben (u. zw. einfach und mehrfach Schwefelalkalium) in d. Kälte nicht vollständig, in der Hitze aber vollständig zu Sulfaten oxydirt werden. Beleganalysen, M. Hönig und E. Zatzek. 738—752.

Schwefligsaure Alkalien, s. Sulfite.

Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere, über dieselbe M. Abeles. 325—336.

Skapolith, s. Skapolithreihe.

Skapolithreihe, die. So werden bezeichnet die durch Gleichheit der Form u. Spaltbarkeit, sowie durch ähnliche Zusammensetzung an den Meionit

sich anschliessenden Minerale. Synonima. Historisches. Die Form, die Ätzfiguren, Einschlüsse, chemische Bestandtheile. Abgesehen vom Sauerstoff: Silicium, Aluminium, Calcium, Natrium, Kalium (letztere drei vicariirend), Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure (?) als wesentliche; Magnesium, Eisen, Wasser als unwesentliche Bestandtheile. Verhältniss der Hauptbestandtheile, woraus zu entnehmen, dass die Skapolithe gleich den Plagioklasen isomorphe Mischungen sind aus wechselnden Mengen eines calciumhaltigen Aluminium-Silicats und eines natriumhaltigen Aluminium-Silicats. Da der Chlorgehalt mit dem Natriumgehalte steigt, so muss ersteres dem Natriumsilicate angehören. Bezüglich der Schwefelsäure und Kohlensäure ist ein solcher Zusammenhang nicht erkennbar. Das Verhältniss zwischen der Kieselsäure u. der Thonerde ist bei den Skapolithen dasselbe wie bei den Feldspathen. Die Skapolithe zeigen ferner in den Verbindungszahlen ein constantes Verhältniss zwischen Thonerde u. d. Summe von Kali u. Natron. Zusammensetzung der beiden, in d. Skapolithen vorkommenden Silicaten, von denen das eine natriumfreie fast rein in manchen Meioniten, das andere calciumfreie den grössten Theil der Marialithe ausmacht. Grund der Isomorphie. Verification d. Formel, Beispiele Zusammenstellung. Specifisches Gewicht. Beziehungen zwischen Skapolith u. anderen Silicaten. Systematik. Eintheilung der Skapolithe (willkürlich, da in der Reihe keine Lücke od. Unterbrechung zu bemerken ist) in drei Hauptgruppen. I. Mischungen von reinem Meionit bis 2 Meionit auf 1 Marialith. *a)* Meionit, *b)* Wernerit (synonym. Paranthin, Skapolith, Nuttalit, Glaukolith, Strogonovit, Paralogit). II. Mischungen v. 2 Meionit u. 1 Marialith bis 1 Meionit u. 2 Marialith. *a)* Mizzonit, *b)* Skapolith (synon. Wernerit, Ekebergit, Scolexerose, Porcellanit, Passanit). III. Mischungen von 1 Meionit und 2 Marialith bis reinem Marialith. *a)* Marialith, *b)* Riponit (syn. Dipyr, Prehnitoid), wobei mit *a)* die klaren, mit *b* die trüben Modificationen bezeichnet sind, G. Tschermak. 851—888.

Sojafett, bestehend vornehmlich aus Tristearin u. Tripalmitin neben wenig freien Fettsäuren. Eig., E. Meissl u. F. Böcker. (350), 364—366.

Soja hispida: Über die Bestandtheile der Bohnen derselben. Allgemeines. Trennung d. einz. Bestandtheile durch Behandl. mit versch. Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, heissem und kaltem Wasser, kalihältigem Wasser, Kochsalzlösung. Nachweis, dass in der Sojabohne keine Kleberproteïnstoffe und nur sehr wenig Amidokörper enthalten sind, dass der, in verdünnter Kalilauge lösliche Proteïnkörper identisch ist mit dem durch NaCl-Lösung ausgezogenen u. als Caseïn, das dem Legumin von Hülsenfrüchten am nächsten kommt, angesprochen werden muss. Eig. Zus. Das nach Ausfällung u. Filtriren des Caseïns durch Erhitzen ausgeschiedene Albumin ist v. gewöhnl. Albumin verschieden, dagegen sehr ähnlich dem Erbsenalbumin, es ist möglicherweise ein Umwand-

lungsproduct des Caseïns. Eig. Zus. Die nach Entfernung des Caseïns und Albumins durch Kupfersalze gefällten Niederschläge, bestehen grösstentheils aus CuO-Verbindungen des der Fällung entgangenen Caseïns, verunreinigt mit stickstofffreien Substanzen. Die stickstoffhältige Substanz, in dem von verdünnter Kalilauge Ungelösten, ist unlösliches Caseïn, in welche Modification beim Rösten fast alles Caseïn der Sojabohne übergeht. Nachweis, dass Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk zur Ermittlung des N-Gehaltes des Caseïns nicht brauchbar sind, dagegen wohl zur Gesammtstickstoffbestimmung in der Sojabohne angewendet werden können. Die in Äther löslichen Bestandtheile der Sojabohne enthalten überwiegend Fett, Tristearin und Tripalmitin u. sehr wenig freie Fettsäuren, ausserdem etwas Lecithin und Cholesterin neben wachs- u. harzartigen Substanzen. Das Fett ist ölartig. Eig. dess. Der durch Äther erschöpfte Sojarückstand enth. Dextrin, etw. Zucker, Stärke u. Cellulose. Mengenverhältnisse der einz. Bestandtheile der Sojabohne, E. Meissl u. F. Böcker. 349—368.

Stärke der Sojabohnen. Beschreibung ders., E. Meissl u. F. Böcker. 366—367.

Stärkekörner: Beiträge zur genaueren Kenntniss der chem. Beschaffenheit ders. Historisches. Exposition. 1. das Amidulin. Nachweis, dass aus Stärkekörnern nach dem mechan. Zerreissen ders. durch kaltes Wasser eine Substanz ausgezogen werden kann, die von Jod gebläut wird (Amidulin) und die identisch ist mit dem durch Speichel ausziehbaren Theil des Stärkekorns, der Granulose genannt wird. Ebenso wird gezeigt, dass die äusseren festen Schichten des Stärkekornes von den inneren verschieden sind, wie eine Art Membran wirken u. dass Lösungen v. Stärke (Amidulin) nicht diffusionsfähig sind. 2. Der Kleister. Definition; imbibirte u. verkleisterte Stärke. Erklärung der beiden Formen durch die Mizellartheorie, wobei gezeigt wird, dass sich die genannten Formen in nichts Anderem als in ihren mizellaren Aggregatzuständen unterscheiden u. zwischen imbibirter u. verkleisteter Stärke keine scharfe Grenze zu ziehen ist. Daher Kleister-Filtrat mit Amidulin und Granulose zu identificiren. 3. Erytrogranulose. Nachweis, dass diese mit Dextin (Erythrodextrin) identisch ist. 4. Amylodextrin. Nachweis, dass dass. mit Granulose resp. Amidulin identisch ist u. nicht krystallisirt. Die Jodreaction. Die Entfärb. d. Jodstärke in d. Hitze ist keine Dissoicationserscheinung, da bei Überschuss von Jod, Stärkelösungen auch beim Kochen blau gefärbt bleiben. Grund d. Entfärbung ist die stärkere Anziehung des Wassers für Jod, die durch Erhöhung der Temperatur noch gesteigert wird. Grund d. Färbung ist d. Eigenschaft des Jod, sich in Stärke mit blauer (violetter) Farbe zu lösen, da absolut trockene Stärke von Jod nicht gefärbt wird. Unterscheidung zwischen blau- u. violettfärbenden Stärkemodificationen, letztere scheinen in Verdünnung rosa. Nachweis, dass das Stärkekorn Jod stärker anzieht, als das Erythrodextrin, Bruno Brukner. 889—912.

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. V.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

So zahlreich die Methoden auch sind, die zur Trennung der Metalle Kobalt und Nickel vorgeschlagen wurden, so besitzen wir doch keine einzige, welche uns gestatten würde, nicht nur kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, sondern auch umgekehrt Spuren von Kobalt neben Nickel nachzuweisen. So ist bekanntlich die Trennung mit salpetrigsaurem Kali nur dann besonders empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel zugegen ist; im umgekehrten Falle ist diese Methode weniger am Platze, dagegen die Liebig'sche Trennung mit Cyankalium die einzig zuverlässige. Ein Nachtheil vieler Methoden ist ferner, dass sie entweder zu zeitraubend oder schwierig auszuführen sind und daher nur in erfahrenen Händen brauchbare Resultate geben.

Seit längerer Zeit bin ich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und schnell auszuführen ist und dabei eine möglichst vollständige Trennung der beiden Metalle gestattet.

Die meisten Trennungsmethoden des Kobalts vom Nickel beruhen auf der Eigenschaft des ersteren Metalles Oxydsalze zu geben, während diese Fähigkeit dem Nickel abgeht; unter diesen Oxydsalzen haben die ammoniakalischen Kobaltverbindungen schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gezogen. Im Jahre 1866 veröffentlichte Terreil[1] eine Methode zur Trennung des Kobalts vom Nickel, welche auf der

[1] Compt. rend. LXII. 139.

Bildung des Purpureo-Kobaltchlorids beruhte. Er versetzte eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit Kaliumpermanganat, kochte, wobei das Kobalt in Roseokobaltchlorid übergeführt wurde, und übersättigte die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das in letzterer schwer lösliche Purpureokobaltchlorid niederfiel. Statt des übermangansauren Kali empfahl er zur Oxydation auch unterchlorigsaures Natron, doch hat er, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, letzteres Oxydationsmittel nicht bei der Trennung des Nickels vom Kobalt, sondern hauptsächlich zur Trennung des Mangans vom Nickel angewandt. Diese obige Methode von Terreil ist jedoch nach C. D. Braun's [1] Untersuchungen sehr ungenau und zur quantitativen Trennung des Kobalts und Nickels durchaus ungeeignet, indem die Oxydation des Kobalts nur langsam erfolgt (Braun wandte, wie Terreil, als Oxydationsmittel nur Kaliumpermanganat an) und selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige ist; ferner ist das gebildete Purpureokobaltchlorid in Salzsäure nicht absolut unlöslich.

In der That dürfte es kaum gelingen, auf die Schwerlöslichkeit einer Kobaltammoniumverbindung eine Trennungsmethode zu gründen; das Luteokobaltpyrophosphat und das Luteokobaltjodidsulfat sind wohl unter diesen Verbindungen die am wenigsten in Wasser und verdünntem Ammoniak löslichen, und doch ist deren Löslichkeit noch immer viel zu gross.

Oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen zeigen aber zu Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als ammoniakalische Nickellösungen. Letztere geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge schon in der Kälte einen Niederschlag von Oxydulhydrat, während vollständig oxydirte Kobaltlösungen unter denselben Umständen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge in der Kälte und selbst in gelinder Wärme vollkommen klar bleiben.

Auf dieses Verhalten stützte Delvaux [2] seine Trennungsmethode; er oxydirt, wie Terreil, mit übermangansaurem Kali in ammoniakalischer Lösung und fällt, ohne vom Manganhyper-

[1] Z. f. a. Ch. V. 1866. 114.

[2] Compt. rend. 92. 723. Z. f. a. Ch. 21. 111.

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. V.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

So zahlreich die Methoden auch sind, die zur Trennung der Metalle Kobalt und Nickel vorgeschlagen wurden, so besitzen wir doch keine einzige, welche uns gestatten würde, nicht nur kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, sondern auch umgekehrt Spuren von Kobalt neben Nickel nachzuweisen. So ist bekanntlich die Trennung mit salpetrigsaurem Kali nur dann besonders empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel zugegen ist; im umgekehrten Falle ist diese Methode weniger am Platze, dagegen die Liebig'sche Trennung mit Cyankalium die einzig zuverlässige. Ein Nachtheil vieler Methoden ist ferner, dass sie entweder zu zeitraubend oder schwierig auszuführen sind und daher nur in erfahrenen Händen brauchbare Resultate geben.

Seit längerer Zeit bin ich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und schnell auszuführen ist und dabei eine möglichst vollständige Trennung der beiden Metalle gestattet.

Die meisten Trennungsmethoden des Kobalts vom Nickel beruhen auf der Eigenschaft des ersteren Metalles Oxydsalze zu geben, während diese Fähigkeit dem Nickel abgeht; unter diesen Oxydsalzen haben die ammoniakalischen Kobaltverbindungen schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gezogen. Im Jahre 1866 veröffentlichte Terreil[1] eine Methode zur Trennung des Kobalts vom Nickel, welche auf der

[1] Compt. rend. LXII. 139.

Bildung des Purpureo-Kobaltchlorids beruhte. Er versetzte eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit Kaliumpermanganat, kochte, wobei das Kobalt in Roseokobaltchlorid übergeführt wurde, und übersättigte die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das in letzterer schwer lösliche Purpureokobaltchlorid niederfiel. Statt des übermangansauren Kali empfahl er zur Oxydation auch unterchlorigsaures Natron, doch hat er, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, letzteres Oxydationsmittel nicht bei der Trennung des Nickels vom Kobalt, sondern hauptsächlich zur Trennung des Mangans vom Nickel angewandt. Diese obige Methode von Terreil ist jedoch nach C. D. Braun's [1] Untersuchungen sehr ungenau und zur quantitativen Trennung des Kobalts und Nickels durchaus ungeeignet, indem die Oxydation des Kobalts nur langsam erfolgt (Braun wandte, wie Terreil, als Oxydationsmittel nur Kaliumpermanganat an) und selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige ist; ferner ist das gebildete Purpureokobaltchlorid in Salzsäure nicht absolut unlöslich.

In der That dürfte es kaum gelingen, auf die Schwerlöslichkeit einer Kobaltammoniumverbindung eine Trennungsmethode zu gründen; das Luteokobaltpyrophosphat und das Luteokobaltjodidsulfat sind wohl unter diesen Verbindungen die am wenigsten in Wasser und verdünntem Ammoniak löslichen, und doch ist deren Löslichkeit noch immer viel zu gross.

Oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen zeigen aber zu Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als ammoniakalische Nickellösungen. Letztere geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge schon in der Kälte einen Niederschlag von Oxydulhydrat, während vollständig oxydirte Kobaltlösungen unter denselben Umständen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge in der Kälte und selbst in gelinder Wärme vollkommen klar bleiben.

Auf dieses Verhalten stützte Delvaux [2] seine Trennungsmethode; er oxydirt, wie Terreil, mit übermangansaurem Kali in ammoniakalischer Lösung und fällt, ohne vom Manganhyper-

[1] Z. f. a. Ch. V. 1866. 114.

[2] Compt. rend. 92. 723. Z. f. a. Ch. 21. 111.

oxydhydrat abzufiltriren, mit Kalilauge; den Niederschlag, der aus Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und etwas Kobaltoxydul besteht, löst er in concentrirter Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und behandelt sie abermals mit Kaliumpermanganat, setzt hierauf Kalilauge zu und filtrirt ab. Der Niederschlag soll nun nur aus Manganhyperoxyd und Nickeloxydul bestehen, welche nach einer der bereits bekannten Methoden weiter getrennt werden können.

Ich habe, noch bevor Delvaux seine Methode veröffentlicht hatte, ebenfalls Versuche angestellt, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung und Fällung mit Kalilauge eine Trennung des Nickels und Kobalts zu bewerkstelligen, doch waren die Resultate nicht befriedigend. Ich verfuhr folgendermassen: die mit Salmiak versetzten Metalllösungen wurden mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und während des Kochens mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Manganniederschlag nach dem Absetzen desselben stark violetroth gefärbt war, sodann wurde nach Zusatz von etwas Ammoniak aufgekocht, um das überschüssige Permanganat zu zerstören, heiss filtrirt und der Niederschlag mit heissem, Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat war durch das gebildete Purpureokobaltchlorid roth gefärbt und gab, nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge einen apfelgrünen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen sich als frei von Kobalt erwies. Bei der Prüfung des Manganniederschlages fand ich jedoch, dass derselbe sehr beträchtliche Mengen von Kobalt und auch Nickel enthielt; das Kobalt war in demselben als Ammoniumverbindung enthalten, denn nach dem Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser und Auflösen desselben in heisser Salzsäure entstand beim Erkalten ein Niederschlag, der aus Purpureo- und Luteokobaltchlorid bestand. Diese Eigenschaft des Manganhyperoxydhydrates, nicht nur Oxyde, sondern auch Salze mit niederzureissen, veranlasste mich, auf die Anwendung des Kaliumpermanganates zu verzichten und macht es sehr wahrscheinlich, dass auch nach Delvaux's Verfahren nicht nur keine quantitative, sondern nicht einmal eine qualitative Trennung von Kobalt und Nickel möglich sein dürfte, abgesehen

davon, dass durch die Auflösung des Manganniederschlages in Salzsäure und nochmalige Behandlung der Lösung mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge eine sehr grosse Menge eines voluminösen, manganreichen Niederschlages entsteht, welcher sich absolut nicht vollständig auswaschen lässt.

Es ist ferner noch ein anderer Umstand zu beachten: die mit Kaliumpermanganat behandelte Flüssigkeit enthält das Kobalt in Form einer Kobaltammoniumverbindung. Da nun zur Fällung des Nickels Kalilauge zugesetzt wird und sämmtliche Kobaltammoniumverbindungen durch Alkalien mehr oder weniger leicht Zersetzung erleiden, so ist es durchaus nicht gleichgiltig, welche Ammoniumverbindung des Kobalts sich bildet. Während Hexaminverbindungen auf Zusatz von Kalilauge nahezu sofort einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat geben, Octaminsalze jedoch erst nach längerer Zeit, werden Decaminsalze in der Kälte und in verdünnter Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen nicht zersetzt; die grösste Beständigkeit aber zeigen die Luteosalze, da diese in mit Natron- oder Kalilauge versetzter Lösung selbst gelinde erwärmt werden können, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden. Man muss daher, will man Kobalt und Nickel aus einer oxydirten ammoniakalischen Lösung mit Kalilauge trennen darauf achten, dass das Kobalt in ein Luteosalz übergeführt wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nun bildet sich stets fast nur Purpureosalz und nur bei Gegenwart von viel Salmiak und Ammoniak etwas Luteosalz.

Ich habe desshalb versucht, als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden; eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Kobaltlösung gibt nämlich auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung (Chlorsilber in Ammoniak gelöst) bei gelindem Erwärmen sehr bald eine Lösung, die beinahe kein Purpureosalz, sondern fast nur Luteokobaltchlorid enthält, während gleichzeitig metallisches Silber als feines weisses Pulver, zum Theil auch als Spiegel sich absetzt. Dieses Verhalten habe ich öfters schon angewandt, um schnell grössere Mengen reinen Luteosalzes darzustellen. Da das Silber sich pulverförmig abscheidet, leicht auszuwaschen ist und sich fast nur Luteosalz bildet, versuchte ich diese Methode auch auf die qualitative Trennung des Kobalts und Nickels anzuwenden, doch waren

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. V.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

So zahlreich die Methoden auch sind, die zur Trennung der Metalle Kobalt und Nickel vorgeschlagen wurden, so besitzen wir doch keine einzige, welche uns gestatten würde, nicht nur kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, sondern auch umgekehrt Spuren von Kobalt neben Nickel nachzuweisen. So ist bekanntlich die Trennung mit salpetrigsaurem Kali nur dann besonders empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel zugegen ist; im umgekehrten Falle ist diese Methode weniger am Platze, dagegen die Liebig'sche Trennung mit Cyankalium die einzig zuverlässige. Ein Nachtheil vieler Methoden ist ferner, dass sie entweder zu zeitraubend oder schwierig auszuführen sind und daher nur in erfahrenen Händen brauchbare Resultate geben.

Seit längerer Zeit bin ich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und schnell auszuführen ist und dabei eine möglichst vollständige Trennung der beiden Metalle gestattet.

Die meisten Trennungsmethoden des Kobalts vom Nickel beruhen auf der Eigenschaft des ersteren Metalles Oxydsalze zu geben, während diese Fähigkeit dem Nickel abgeht; unter diesen Oxydsalzen haben die ammoniakalischen Kobaltverbindungen schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gezogen. Im Jahre 1866 veröffentlichte Terreil[1] eine Methode zur Trennung des Kobalts vom Nickel, welche auf der

[1] Compt. rend. LXII. 139.

Bildung des Purpureo-Kobaltchlorids beruhte. Er versetzte eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit Kaliumpermanganat, kochte, wobei das Kobalt in Roseokobaltchlorid übergeführt wurde, und übersättigte die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das in letzterer schwer lösliche Purpureokobaltchlorid niederfiel. Statt des übermangansauren Kali empfahl er zur Oxydation auch unterchlorigsaures Natron, doch hat er, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, letzteres Oxydationsmittel nicht bei der Trennung des Nickels vom Kobalt, sondern hauptsächlich zur Trennung des Mangans vom Nickel angewandt. Diese obige Methode von Terreil ist jedoch nach C. D. Braun's [1] Untersuchungen sehr ungenau und zur quantitativen Trennung des Kobalts und Nickels durchaus ungeeignet, indem die Oxydation des Kobalts nur langsam erfolgt (Braun wandte, wie Terreil, als Oxydationsmittel nur Kaliumpermanganat an) und selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige ist; ferner ist das gebildete Purpureokobaltchlorid in Salzsäure nicht absolut unlöslich.

In der That dürfte es kaum gelingen, auf die Schwerlöslichkeit einer Kobaltammoniumverbindung eine Trennungsmethode zu gründen; das Luteokobaltpyrophosphat und das Luteokobaltjodidsulfat sind wohl unter diesen Verbindungen die am wenigsten in Wasser und verdünntem Ammoniak löslichen, und doch ist deren Löslichkeit noch immer viel zu gross.

Oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen zeigen aber zu Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als ammoniakalische Nickellösungen. Letztere geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge schon in der Kälte einen Niederschlag von Oxydulhydrat, während vollständig oxydirte Kobaltlösungen unter denselben Umständen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge in der Kälte und selbst in gelinder Wärme vollkommen klar bleiben.

Auf dieses Verhalten stützte Delvaux [2] seine Trennungsmethode; er oxydirt, wie Terreil, mit übermangansaurem Kali in ammoniakalischer Lösung und fällt, ohne vom Manganhyper-

[1] Z. f. a. Ch. V. 1866. 114.

[2] Compt. rend. 92. 723. Z. f. a. Ch. 21. 111.

oxydhydrat abzufiltriren, mit Kalilauge; den Niederschlag, der aus Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und etwas Kobaltoxydul besteht, löst er in concentrirter Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und behandelt sie abermals mit Kaliumpermanganat, setzt hierauf Kalilauge zu und filtrirt ab. Der Niederschlag soll nun nur aus Manganhyperoxyd und Nickeloxydul bestehen, welche nach einer der bereits bekannten Methoden weiter getrennt werden können.

Ich habe, noch bevor Delvaux seine Methode veröffentlicht hatte, ebenfalls Versuche angestellt, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung und Fällung mit Kalilauge eine Trennung des Nickels und Kobalts zu bewerkstelligen, doch waren die Resultate nicht befriedigend. Ich verfuhr folgendermassen: die mit Salmiak versetzten Metalllösungen wurden mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und während des Kochens mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Manganniederschlag nach dem Absetzen desselben stark violetroth gefärbt war, sodann wurde nach Zusatz von etwas Ammoniak aufgekocht, um das überschüssige Permanganat zu zerstören, heiss filtrirt und der Niederschlag mit heissem, Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat war durch das gebildete Purpureokobaltchlorid roth gefärbt und gab, nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge einen apfelgrünen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen sich als frei von Kobalt erwies. Bei der Prüfung des Manganniederschlages fand ich jedoch, dass derselbe sehr beträchtliche Mengen von Kobalt und auch Nickel enthielt; das Kobalt war in demselben als Ammoniumverbindung enthalten, denn nach dem Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser und Auflösen desselben in heisser Salzsäure entstand beim Erkalten ein Niederschlag, der aus Purpureo- und Luteokobaltchlorid bestand. Diese Eigenschaft des Manganhyperoxydhydrates, nicht nur Oxyde, sondern auch Salze mit niederzureissen, veranlasste mich, auf die Anwendung des Kaliumpermanganates zu verzichten und macht es sehr wahrscheinlich, dass auch nach Delvaux's Verfahren nicht nur keine quantitative, sondern nicht einmal eine qualitative Trennung von Kobalt und Nickel möglich sein dürfte, abgesehen

davon, dass durch die Auflösung des Manganniederschlages in Salzsäure und nochmalige Behandlung der Lösung mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge eine sehr grosse Menge eines voluminösen, manganreichen Niederschlages entsteht, welcher sich absolut nicht vollständig auswaschen lässt.

Es ist ferner noch ein anderer Umstand zu beachten: die mit Kaliumpermanganat behandelte Flüssigkeit enthält das Kobalt in Form einer Kobaltammoniumverbindung. Da nun zur Fällung des Nickels Kalilauge zugesetzt wird und sämmtliche Kobaltammoniumverbindungen durch Alkalien mehr oder weniger leicht Zersetzung erleiden, so ist es durchaus nicht gleichgiltig, welche Ammoniumverbindung des Kobalts sich bildet. Während Hexaminverbindungen auf Zusatz von Kalilauge nahezu sofort einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat geben, Octaminsalze jedoch erst nach längerer Zeit, werden Decaminsalze in der Kälte und in verdünnter Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen nicht zersetzt; die grösste Beständigkeit aber zeigen die Luteosalze, da diese in mit Natron- oder Kalilauge versetzter Lösung selbst gelinde erwärmt werden können, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden. Man muss daher, will man Kobalt und Nickel aus einer oxydirten ammoniakalischen Lösung mit Kalilauge trennen darauf achten, dass das Kobalt in ein Luteosalz übergeführt wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nun bildet sich stets fast nur Purpureosalz und nur bei Gegenwart von viel Salmiak und Ammoniak etwas Luteosalz.

Ich habe desshalb versucht, als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden; eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Kobaltlösung gibt nämlich auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung (Chlorsilber in Ammoniak gelöst) bei gelindem Erwärmen sehr bald eine Lösung, die beinahe kein Purpureosalz, sondern fast nur Luteokobaltchlorid enthält, während gleichzeitig metallisches Silber als feines weisses Pulver, zum Theil auch als Spiegel sich absetzt. Dieses Verhalten habe ich öfters schon angewandt, um schnell grössere Mengen reinen Luteosalzes darzustellen. Da das Silber sich pulverförmig abscheidet, leicht auszuwaschen ist und sich fast nur Luteosalz bildet, versuchte ich diese Methode auch auf die qualitative Trennung des Kobalts und Nickels anzuwenden, doch waren

auch hier meine Versuche nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet; kleine Mengen von Kobaltsalz, zumal in verdünnter Lösung, werden durch ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam oxydirt und ist die Oxydation selbst nach mehrtägiger Einwirkung keine vollständige.

Ein vortreffliches Oxydationsmittel fand ich dagegen im unterchlorigsauren Natron. Wird eine ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobaltlösung mit letzterem Reagens versetzt, so erfolgt schon in der Kälte nach kurzer Zeit vollständige Oxydation, was man daran erkennt, dass die Lösung sich tief roth färbt und auf Zusatz von viel Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr niederfällt. Wird die Lösung gekocht, so geht die Oxydation noch schneller vor sich; nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelrothgelbe Farbe an und enthält nun das Kobalt hauptsächlich als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so bleibt die Flüssigkeit, falls sie nur Kobalt enthielt, selbst nach mehrtägigem Stehen klar, enthielt sie jedoch etwas Nickel, so scheidet sich dieses nach wenigen Minuten als Oxydulhydrat ab. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von Nickel in Kobaltsalzen nachweisen und umgekehrt kann man auch sehr geringe Mengen Kobalt neben Nickel auffinden. Die ammoniakalische Lösung der Nickelsalze zeigt nämlich eine rein blaue Färbung; sind jedoch gleichzeitig selbst sehr geringe Mengen Kobalt zugegen, so geben diese nach der Behandlung der Lösung mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte eine deutlich rothviolette Färbung; ist diese jedoch nicht recht zu erkennen und man filtrirt, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge, vom Nickeloxydulhydrat ab, so zeigt das Filtrat eine schwache, gelbe Färbung; bei sehr geringen Mengen von Kobalt ist das Filtrat farblos, es gibt aber beim Erwärmen mit ein wenig Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Ist das Filtrat stark roth gefärbt, so erhitzt man es zum Kochen, wobei die Kobaltammoniumverbindung unter Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat zerlegt wird. Da Nickeloxydulhydrat selbst bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge von verdünntem Ammoniak spurenweise gelöst wird, so hat man von Anfang an darauf zu achten, keinen zu grossen Überschuss von diesem

Reagens zuzusetzen, da man sonst bei der Fällung des Nickels mittelst Kalilauge die Flüssigkeit allzustark verdünnen müsste, was jedenfalls ein Übelstand wäre.

Ich habe in Folgendem einige Versuche ausgeführt, welche die Grenzen angeben sollen, bis zu welchen Nickel und Kobalt nach dieser Methode neben einander erkannt werden können; gleichzeitig habe ich auch vergleichende Versuche mit der Fischer'schen und der Liebig'schen Methode angestellt.

a) 1·55 Grm. wasserfreies Kobaltsulfat (aus Purpureokobaltchlorid dargestellt) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung, die ich mit ($Co._1$) bezeichnen will, wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt; diese zweite verdünntere Lösung bezeichne ich mit ($Co._2$).

100 CC. ($Co._1$) enthalten somit 1·55 Gr. $CoSO_4$ = 0·59 Gr. Co.

100 CC. ($Co._2$) enthalten somit 0·0155 Gr. $CoSO_4$ = 0·0059 Gr. Co

b) 4·372 Grm. Nickelkaliumsulfat ($NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung ($Ni._1$) wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt = ($Ni._2$).

100 CC. ($Ni._1$) enthalten somit 4·372 Gr. Nickelkaliumsulfat = 0·59 Gr. Ni.

100 CC. ($Ni._2$) enthalten somit 0·04372 Nickelkaliumsulfat = 0·0059 Gr. Ni.

c) 1 CC. ($Co._2$) Lösung = 0·000059 Gr. Co wurde mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt; nach einer halben Stunde zeigte sich eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden ein schwacher Niederschlag des Fischer'schen Salzes.

Mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron war in einem CC. ($Co._2$) das Kobalt an der Färbung der Flüssigkeit nicht erkennbar, wohl aber entstand mit Schwefelammonium nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag.

1 CC. der ($Co._2$) Lösung wurde mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand gab beim Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak und NaOCl eine deutlich roth gefärbte Lösung.

d) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co gaben mit KNO_2 nach einer Viertelstunde einen schwachen gelben Niederschlag. Dieselbe Menge mit Ammoniak und NaOCl behandelt, liess das Kobalt sofort an der Färbung erkennen.

e) 5 CC. ($Co._2$) = 0·000295 Gr. Kobalt und 5 CC. ($Ni._1$ = 0·0295 Gr. Nickel gaben nach Zusatz von KNO_2 und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung, erst nach 24stündigem Stehen entstand ein geringer gelber Niederschlag.

Wurde eine gleiche Menge Nickel und Kobaltlösung mit Ammoniak und NaOCl behandelt, so war das Kobalt schon in der Kälte an der Färbung der Flüssigkeit leicht erkennbar. Letztere wurde aufgekocht, sodann abgekühlt mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, nach dem Abfiltriren vom Nickeloxydulhydrat wurde das Filtrat mit etwas Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt; hiebei schied sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt ab, der mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengeschmolzen, die für Kobalt characteristische blaue Perle gab.

f) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co und
10 CC. ($Ni._1$) = 0·059 Gr. Ni wurden mit Salmiak, Ammoniak und NaOCl erwärmt; an der Farbe der Flüssigkeit war das Kobalt nicht erkennbar. Es wurde dieselbe auf das Vierfache ihres Volumens verdünnt und nach Zusatz von Kalilauge vom Nickeloxydulhydrat abfiltrirt; das Filtrat war deutlich rosa gefärbt und gab im Schwefelammonium eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages, der mit Phosphorsalz eine blaue Perle gab.

g) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co und
20 CC. ($Ni._1$) = 0·118 Gr. Ni wurden genau so behandelt; ein Filtrat vom Nickelhydroxydul war das Kobalt schon an der Färbung der Flüssigkeit erkennbar.

h) 5 CC. (Ni_2) = 0·000295 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co wurden nach Zusatz von Salmiak, Ammoniak und NaOCl, erwärmt, die Flüssigkeit abgekühlt und nach dem Verdünnen auf das 4—5fache ihres Volumens, mit Kalilauge versetzt; schon nach weni-

gen Minuten war das Nickel als blassgrüner flockiger Niederschlag erkennbar.

i) 1 CC. ($Ni._2$) = 0·000059 Gr. Ni und
10 CC. ($Co._1$) = 0·059 Gr. Co wurden auf gleiche Weise behandelt; auch hier war das Nickel wie im vorhergehenden Versuch sehr bald zu erkennen.

Eine Lösung, die dieselbe Menge Kobalt und Nickel enthielt, wurde nach der Liebig'schen Methode mit Cyankalium und Bromwasser auf Nickel geprüft, doch zeigte die Flüssigkeit auch nach mehreren Stunden nicht die geringste Braunfärbung.

k) 1 CC. (Ni_2) = 0·000059 Gr. Nickel und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Grm. Kobalt wurden mit Cyankalium und Bromwasser behandelt; die Lösung färbte sich nur sehr schwach braun, ein Niederschlag entstand nicht.

l) 2 CC. ($Ni._2$) = 0·000118 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co ebenso behandelt, gaben eine deutliche Braunfärbung, erst nach 24stündigem Stehen bildete sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages.

m) 1 CC. (Ni_2) = 0·000059 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co liessen nach der Methode mit Ammoniak und NaOCl das Nickel deutlich erkennen.

Nach diesen Versuchen prüfte ich von Trommsdorf bezogenes Nickel- und Kobaltnitrat auf deren Reinheit.

n) 2 Grm. Kobaltnitrat wurden mit Salmiak und Ammoniak erwärmt; nachdem von einer geringen Menge Eisenhydroxyd abfiltrirt worden war, wurde unterchlorigsaures Natron zugesetzt und einige Minuten gelinde erwärmt; sodann abgekühlt, die Flüssigkeit auf circa einen halben Liter verdünnt und mit Kalilauge versetzt; sofort bildete sich ein schwacher, flockiger, hellgrüner Niederschlag. In einer gleichen Menge Kobaltnitrat wurde das Nickel, durch Behandlung mit Cyankalium und Bromwasser ebenfalls mit Sicherheit erkannt.

o) 2 Gr. Nickelnitrat wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salmiak und Ammoniak versetzt und nach

Zusatz von unterchlorigsaurem Natron gelinde erwärmt; nach dem Abkühlen wurde auf 200—300 CC. verdünnt und vom Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat besass in dickeren Schichten eine deutlich orangerothe Färbung; schon hiedurch gab sich das Kobalt zu erkennen. Nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium wurde erwärmt und nach einigen Minuten abfiltrirt. Das abgeschiedene Schwefelkobalt diente zu verschiedenen Reactionen.

α) ein Theil wurde mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengeschmolzen, die Perle war intensiv blau;

β) der Rest wurde in wenig Königswasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt:

die eine Hälfte gab nach dem Behandeln mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron eine deutlich roth gefärbte Flüssigkeit,

die andere Hälfte gab auf Zusatz von Kaliumnitrit und Essigsäure schon nach 5 Minuten eine deutliche Färbung und nach 24stündigem Stehen einen schwachen gelben Niederschlag.

2 Grm. Nickelnitrat in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt, zeigten selbst nach mehrstündigem Stehen nicht die geringste Trübung, selbst nach 48stündigem Stehen war keine Spur eines Niederschlages zu bemerken.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass diese Methode in manchen Fällen eine grössere Genauigkeit zulässt als die Fischer'sche und die Liebig'sche und diesen gegenüber den Vorzug hat, leichter ausführbar zu sein und schneller zu einem Resultate zu führen.

Ich zweifle durchaus nicht, dass diese Methode, falls es sich um Trennung geringer Mengen Kobalt von Nickel handelt, auch quantitativ anwendbar sei; bei der Trennung von wenig Nickel neben viel Kobalt wird es jedenfalls nothwendig sein, um das Nickel ganz kobaltfrei zu erhalten, die Operation ein zweites Mal vorzunehmen. Untersuchungen hierüber möchte ich mir gerne vorbehalten.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

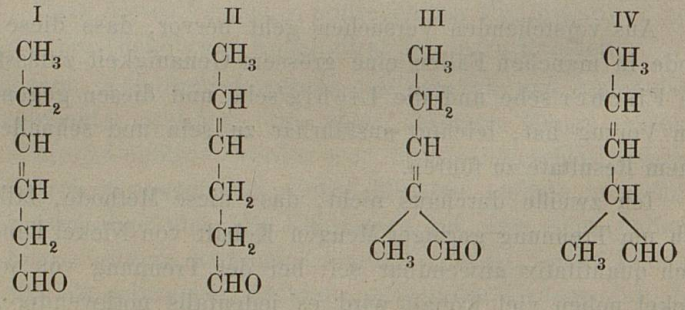
Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

II. Abhandlung.

Methyläthylacroleïn und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1883.)

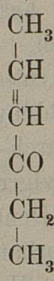
Wir haben in unserer I. Abhandlung[1] bereits erwähnt, dass wir durch Einwirkung von Salzlösungen auf Propionaldehyd ein Condensationsproduct erhalten haben, mit dessen eingehender Untersuchung wir seit 1877 beschäftigt sind.[2] Für die Art, wie zwei Moleküle Propionaldehyd unter Austritt von H_2O zu einem Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ zusammentreten können, bieten sich vielerlei Möglichkeiten dar, wie die folgenden Formeln zeigen:



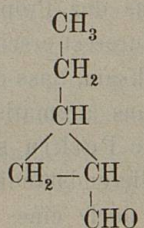
[1] Monatshefte f. Chemie (1880) p. 818. — Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 960.

[2] Vgl. vorl. Mittheilungen: Anzeiger d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (1877) p. 178, (1879) p. 86, ferner Berl. Ber. (1879) p. 570, (1880) p. 2032.

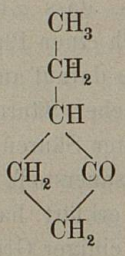
V



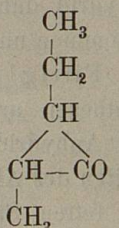
VI



VII



VIII



Unsere Untersuchung hat nun sowohl durch das Studium der Reductions- wie der Oxydationsproducte des $C_6H_{10}O$ mit Evidenz ergeben, dass die Condensation in der Weise erfolgt, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmoleküls mit dem Wasserstoff der CH_2-Gruppe des anderen Propionaldehydmoleküls als Wasser austritt.

Auf diese Weise entsteht ein Condensationsproduct von Aldehydnatur, das an einer Stelle des Moleküls eine doppelte Bindung enthält, daher wie ein ungesättigter Körper sich verhält und dem die obige Formel III zukömmt. Man kann es als Propionaldehyd betrachten, in dem αH_2 durch Propyliden $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{\|}{C}H$ ersetzt sind, oder was auf dasselbe hinausläuft als Acroleïn, in welchem ein α H durch CH_3 und ein β H durch C_2H_5 substituirt ist. Dem entsprechend kann es als Propylidenpropionaldehyd oder als Methyläthylacroleïn bezeichnet werden. Wir haben die letztere Bezeichnung gewählt, weil sie an das erste und am längsten bekannte Glied der ganzen Reihe erinnert.

Während wir mit dieser Untersuchung beschäftigt waren und auch das obige Resultat bezüglich der Art, wie die Condensation sich vollzieht, bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt hatten, erschien eine Reihe von Arbeiten, welche verwandte Gegenstände behandelten und für den Vorgang bei der Condensation zu analogen Resultaten wie die von uns erhaltenen führten.

So sprachen sich Gabriel und Michael [1] rücksichtlich der Condensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Propionsäure-

[1] Berl. Ber. (1878) p. 1013.

anhydrid dahin aus, dass αH_2 aus der Propionsäure herausgenommen und durch einen Phtalsäurerest ersetzt werden.

Fittig[1] machte darauf aufmerksam, dass die Perkin'schen Synthesen aromatischer Säuren (aus aromatischen Aldehyden und Anhydriden fetter Säuren), die Perkin selbst durch Eingreifen des Aldehydsauerstoffs in die endständige Methylgruppe der fetten Säuren erklärt hatte, noch eine andere Deutung zulassen und dass einiger Grund für die Annahme vorhanden sei, der Sauerstoff der aromatischen Aldehyde wirke auf αH_2 der fetten Säuren ein und veranlasse die Condensation an dieser Stelle. In demselben Sinne sprachen sich Baeyer und Jackson[2] bezüglich der Constitution der aus Bittermandelöl und Normalbuttersäure dargestellten Phenylangelicasäure aus.

Endlich unterzogen Conrad und Bischoff[3] im Anschluss an ihre schönen Arbeiten über Synthesen mittelst Malonsäureester auch die Perkin'schen Synthesen einer eingehenden Discussion und lieferten überzeugender als bis dahin geschehen war den Nachweis, dass die Condensation in der angeführten Weise und nicht in der Art wie sich Perkin dieselbe zuerst vorgestellt hatte, erfolgt. Auch standen sie nicht an, die Regel, die sich zunächst nur für die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Fettsäureanhydride ergeben hatte, auf andere Fälle zu übertragen und gaben nicht nur für die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Anhydride von fetten Säuren, sondern auch für die Condensation des Valeraldehyds zu $C_{10}H_{18}O$ und die Bildung der Furfurangelicasäure aus Furfurol und Normalbuttersäureanhydrid Erklärungen in diesem Sinne.

Ganz auf denselben Standpunkt wie Conrad und Bischoff haben sich neuerdings Claisen und Claparède[4] in ihren interessanten Arbeiten über Condensation von Aldehyden mit Ketonen etc. gestellt und für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung weitere Belege geliefert. Auch glaubt Claisen[5], dass

---

[1] Lieb. Ann. (1879) 195. p. 169.

[2] Berl. Ber. (1880) p. 116.

[3] Lieb. Ann. (1880). 204, p. 177.

[4] Claisen, Berl. Ber. (1881) p. 345 u. p. 2468. — Claisen u. Claparède Berl. Ber. (1881) p. 349, p. 2460 u. p. 2472.

[5] Berl. Ber. (1881) p. 2468, Anmerkung.

dieselbe Regel vielleicht für die Condensation von Aldehyden mit Aldehyden gilt, im Gegensatze zu J. G. Schmidt,[1] der die von ihm beobachtete Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd durch Einwirkung des Aldehydsauerstoffs von Furfurol auf die CH_3-gruppe des Propionaldehyds deutet. Er hält daher für das Condensationsproduct von den beiden Formeln $C_4H_3O \cdot CH = CH.CH_2.CH.O$ und $C_4H_3O.CH = C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH \cdot O\end{matrix}$ die erstere für wahrscheinlicher, während man die zweite anzunehmen hätte, wenn im Sinne der oben in ihrer historischen Entwicklung dargelegten Regel die Condensation stets an der CH_2- (eventuell CH_3-) gruppe erfolgt, die unmittelbar an eine CO-gruppe gebunden ist.

Unsere im Folgenden darzulegende Arbeit ist von den vorstehend besprochenen und gleichzeitig mit der unseren ausgeführten Arbeiten unabhängig und, wie der Leser entnehmen wird, auch unbeeinflusst durchgeführt worden; auch stützen wir uns ausschliesslich auf Thatsachen, die sich im Laufe der Untersuchung ergeben haben. Schon frühzeitig waren wir durch mit relativ kleinen Mengen ausgeführte Vorversuche zu dem damals für uns selbst überraschenden Schluss gekommen, dass die Condensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich in der Eingangs erwähnten Weise vollzieht. Es war uns aber daran gelegen den Vorgang bei der Condensation mit dem möglichst hohen Grad von Sicherheit aufzuklären und auch nach anderen Richtungen hin, in denen sich uns viele Schwierigkeiten entgegenstellten, die Arbeit vor ihrer Veröffentlichung zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen.

Gerade durch den Umstand, dass verschiedene Forscher unabhängig von einander und auf ganz verschiedenem Wege zu demselben Condensationsgesetz gelangt sind, dürfte die Glaubwürdigkeit desselben erheblich gewonnen haben. Auch ist unsere Arbeit umsomehr geeignet das Gesetz zu bestätigen und zu verallgemeinern, als wir ausser der Condensation des Propionaldehydes, auch die Condensation eines Gemenges von Propion-

[1] Berl. Ber. (1881) p. 574.

und Acet-aldehyd genau untersucht haben. Wir werden über die dabei erhaltenen Verbindungen in einer nächsten Abhandlung berichten, wollen aber mit Bezug auf das Condensationsgesetz schon hier anführen, dass bei diesem Vorgange der Wasserstoff der mit CO unmittelbar verbundenen CH_2-gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoff des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch Äthyliden ersetzt wird.

Die Condensation verläuft also beim Propionaldehyd einerseits, bei einem Gemenge von Acet- und Propionaldehyd anderseits in folgender Weise:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 \\ CH\,O \\ \hline CH_3.CH_2.CHO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_3.C.CHO \end{array} + H_2O$$

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH\,O \\ \hline CH_3.CH_2.CHO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CH_3.C.CHO \end{array} + H_2O.$$

Die früher erwähnte Vermuthung Claisen's über Condensation von Aldehyden mit Aldehyden erhält dadurch volle Bestätigung und dürfte danach über den Vorgang bei der von Schmidt beobachteten Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd wohl kaum mehr ein Zweifel übrig bleiben.

Darstellung von Propionaldehyd.

Die zu unseren Versuchen erforderlichen ansehnlichen Mengen von Propionaldehyd wurden in folgender Weise dargestellt.

Je 100 Grm. Gährungspropylalkohol wurden in einem mit Eiswasser-Kühler verbundenen Kolben bis nahe zum Sieden erwärmt und dann durch einen mit Hahn versehenen Tropftrichter die zur Oxydation der halben Menge, d. i. von 50 Grm. Propylalkohol erforderliche Menge Chromsäuremischung (82 Grm. Kaliumbichromat und 109 Grm. Schwefelsäure mit so viel Wasser

um einen halben Liter zu geben[1]) allmälig eingetragen Die einfallenden Tropfen reagiren sehr schnell und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volum zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestilliren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht ganz verschwinden, wenn eben die letzten Tropfen Chromsäuremischung eingeflossen sind. Man setzt dann die Destillation noch fort und verarbeitet das zuerst Übergehende zusammen mit dem schon während der Oxydation erhaltenen Destillat auf Propionaldehyd und Wiedergewinnung von Propylalkohol.

Die später destillirende Partie wird zunächst mit kohlensaurem Baryt digerirt um die Propionsäure in Salz überzuführen und dann einer Reihe successiver Destillationen unterworfen, um den Propylalkohol, den man zuletzt durch Potasche abscheidet, aus der wässerigen Lösung zu gewinnen.

Aus dem früher erwähnten ersten Destillat wird durch wiederholte fractionirte Destillation der Propionaldehyd als flüchtigster Antheil ausgezogen und anderseits aus dem über 86° siedenden Theil durch Behandlung mit Potasche und Destillation der entwässerten alkoholischen Schicht der Propylalkohol zurückgewonnen, der leicht von etwas propionsaurem Propyl getrennt werden kann.

Die Ausbeute an Propionaldehyd, wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydirt oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, stellt sich auf 50—60 Procent (statt theoretisch 96·66 Procent) vom Alkohol.

Wir haben beobachtet, dass bei der Destillation unseres Propionaldehydes kleine Mengen stets noch unterhalb des richtigen Siedepunktes übergingen, und zweifeln nicht, dass dies von

---

1 Bei Bereitung der Chromsäuremischung von der angegebenen Concentration scheidet sich beim Erkalten ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Kali aus, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird. Da der Niederschlag etwas Chromsäure zurückhält, so enthielt die zur Oxydation verwendete Lösung factisch um ein Geringes weniger Chromsäure, als die obigen Zahlen angeben.

etwas Acetaldehyd herkömmt, der einer Verunreinigung des ursprünglichen Propylalkohols mit Äthylalkohol seine Entstehung verdankt.

Condensation des Propionaldehydes zu Methyläthylacroleïn.

Behufs Condensation wurde der Propionaldehyd mit seinem gleichen Volum Natriumacetatlösung[1] (à 46 Procent wasserhaltigem, das ist 27·7 Procent wasserfreiem Salz) in Glasröhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Nach 48stündigem Erhitzen schritt die Condensation, der man durch Beobachtung des Gesammtvolums und des Verhältnisses der beiden Schichten folgen konnte, nicht weiter vor, ja schien nicht weiter zuzunehmen, als einzelne Röhren durch weitere 24 Stunden auf 110° erhitzt wurden. Dabei hatte sich der Röhreninhalt kaum gefärbt. Er wurde im Wasserdampfstrom destillirt und dann das im Destillat erhaltene Öl der fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Folgende Mengen der einzelnen Producte wurden bei einer unserer Operationen aus 270 Grm. in Arbeit genommenen Propionaldehyds erhalten:

Unveränderter Propionaldehyd (zurückgewonnen) . .	25 Grm.
Fraction (135—140°)	155 „
Fraction (140—150°)	7 „
Mit Wasserdampf destillirtes, über 150° siedendes Öl	24 „
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	8 „

Wie man aus der Zusammenstellung sieht, ist die Menge höherer Condensationsproducte (über 140° siedend) nicht sehr bedeutend, und die Ausbeute an bei 135—140° siedendem Hauptproduct beträgt 155 Grm. aus 245 Grm. Propionaldehyd, das ist 63·3 Procent, während sich theoretisch, wenn die Reaction ausschliesslich nach der Gleichung

$$2\,C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O$$

verlaufen würde, 84·5 Procent berechnen.

---

[1] Statt Natriumacetat haben wir versuchsweise auch Zinkchlorid oder Seignettesalz in Lösung zur Anwendung gebracht. Die Wirkung ist ähnlich. Ersteres wirkt energischer, letzteres schwächer als Natriumacetat.

Aus den über 140° siedenden Fractionen des mit Wasserdampf destillirten Öles konnte kein Product von constantem Siedepunkt isolirt werden. Der Siedepunkt erhob sich bei der fractionirten Destillation bis gegen 270°. Während die unter 150° übergegangenen Fractionen in Natriumbisulfitlösung löslich waren, war dies bei den darauffolgenden von 150—200° übergehenden Fractionen nicht mehr der Fall.

Was die unter 135° siedenden Fractionen anlangt, so konnte ausser unverändertem Propionaldehyd noch die Gegenwart sehr kleiner Mengen eines bei circa 120° siedenden Körpers mit grosser Wahrscheinlichkeit constatirt werden. Die Analysen desselben entsprachen annähernd der Formel C_5H_8O und wir sind sehr geneigt zu glauben, dass in der That dieser Körper, den wir in einer späteren Abhandlung beschreiben werden, hier vorliegt und durch Condensation von Propionaldehyd mit Acetaldehyd, der in ihm als Verunreinigung in sehr kleiner Menge enthalten ist, gebildet wurde.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Natriumacetatlösung, die neben dem oben angeführten nicht flüchtigen Öl bei der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, noch einen löslichen Körper in kleiner Menge enthielt, der durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich additionel mit Brom zu verbinden. Eine ähnliche Beobachtung über Entstehung einer fixen, in Wasser löslichen, mit Brom verbindungsfähigen Substanz haben wir auch bei der Darstellung des Crotonaldehydes nach derselben Methode gemacht.

Das Hauptproduct der Operation findet sich, wie oben constatirt wurde, in dem bei 135—140° siedenden Theil des mit Wasserdampf abdestillirten Öles. Da es sehr leicht sich oxydirt und Säuren bildet, die sich durch blosse Destillation nicht vollständig daraus entfernen lassen, so ist es zweckmässig, es mit Wasser und Marmorstückchen gut durchzuschütteln, dann mit Chlorcalcium zu trocknen und einer sorgfältigen fractionirten Destillation in einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zu unterwerfen. Beim Trocknen mit Chlorcalcium wird die Substanz trüb und erst nach längerem Stehen klar. Eine andere Eigenthümlichkeit, die wir beobachtet haben, ist die, dass die frisch bereitete Substanz einen Stich ins Gelbliche zeigt, bei

längerem Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen aber von selbst farblos wird.

Die folgenden Analysen zeigen, dass die reine Substanz der Formel $C_6H_{10}O$ entspricht, offenbar also aus 2 C_3H_6O unter Wasserabspaltung hervorgegangen ist.

I. 0·11825 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·318 Grm. CO_2 und 0·10625 Grm. H_2O.

II. 0·3396 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben 0·9087 Grm. CO_2 und 0·3157 Grm. H_2O.

III. 0·4498 Grm. Substanz gaben 1·2052 Grm. CO_2 und 0·4145 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}O$
Kohlenstoff.....	73·34	72·98	73·07	73·47
Wasserstoff.....	9·98	10·33	10·24	10·20
Sauerstoff.....	—	—	—	16·33
				100.00

Das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$, das wir mit Rücksicht auf seine im Folgenden festgestellte Constitution als Methyläthylacroleïn bezeichnen, ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, ähnlich aber minder stechend als der von Crotonaldehyd, brennt mit russender Flamme und ist in Wasser nahezu unlöslich. Sein specifisches Gewicht wurde zu 0·8577 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden. Für den corrigirten Siedepunkt[1] ergab sich in zwei an verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen, einmal 136°7 bei auf 0° red. Bar. 741·3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°9), — das andere Mal 137°3 bei auf 0° red. Bar. 758·6 Mm. (dabei Fadencorrection 2°1), was befriedigend übereinstimmt.

---

[1] Unter corrigirtem Siedepunkt ist hier, wie im Folgenden, stets die Angabe eines calibrirten Thermometers verstanden, welche sowohl für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens, als auch aus der Calibrationstabelle und endlich für etwa nachträglich eingetretene Verschiebung der Fundamentalpunkte corrigirt worden ist. Für die Abweichung des Barometerstandes von 760 Mm. wurde keinerlei Correction angebracht, sondern der jeweilige Druck stets angegeben.

Beim Stehen an der Luft färbt sich das Methyläthylacroleïn allmälig gelb, nimmt eine dicklichere Consistenz an und zeigt einen veränderten Geruch. Da der Gedanke nahe lag, dass diese Veränderung durch Oxydation bedingt sei, liessen wir etwas davon über Quecksilber aufsteigen und Sauerstoff zutreten; es trat starke Absorption ein und es schied sich ein fester weisser Körper (wohl eine Quecksilberverbindung) an der Wand ab. Wir konnten leicht nachweisen, dass durch Wirkung des aufgenommenen Sauerstoffs Säuren entstanden waren, deren Bariumsalz sich als amorph erwies.

In Natriumbisulfitlösung löst sich das Methyläthylacroleïn unter Erwärmung vollständig auf. Ist die angewandte Bisulfitlösung concentrirt (etwa 1·33 specifisches Gewicht), so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallen; aus verdünnter Lösung scheiden sich keine Kystalle ab. Ähnlich wie wir beim Crotonaldehyd beobachtet haben, lässt sich auch dieser Aldehyd durch Sodalösung aus seiner Bisulfitverbindung nicht mehr abscheiden; dagegen scheint die Abscheidung durch Baryt zu gelingen.

Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von mit Eis gekühltem Methyläthylacroleïn unter Bräunung absorbirt und zwar genau im Verhältnisse von einem Molekül zu einem Molekül.

I. 1·03 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit HCl 1·47 Grm. (Die Theorie fordert für $C_6H_{10}O.HCl$ 1·414 Grm.)

II. 1·32 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas 1·78 Grm. während sich für Bildung einer Verbindung $C_6H_{10}O.HCl$ ein Gewicht von 1·812 Grm. berechnet.

Wir schliessen aus der Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen auf Entstehung einer additionellen Verbindung $C_6H_{10}O.HCl$, die jedoch ausnehmend zersetzlich ist. Schon beim Aufbewahren tritt Schwärzung ein und die Flüssigkeit, aus der früher durch CO_2 das freie HCl-gas verdrängt worden war, raucht dann wieder an der Luft. Auch durch Wasser wird die Verbindung unter Abspaltung von HCl allmälig zersetzt.

Lässt man Brom in Methyläthylacroleïn eintropfen, das durch Eiswasser gekühlt wird, so verschwinden die einfallenden Tropfen unter Zischen. Fährt man fort bis dauernde Bromfärbung

eintritt, so überzeugt man sich, dass gerade 2 Br für ein Molekül Aldehyd verbraucht werden.

I. 0·793 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 2·06 Grm., während sich für Überführung von $C_6H_{10}O$ in $C_6H_{10}O.Br_2$ 2·0877 Grm. berechnen.

II. 3·484 Grm. Substanz lieferten 8·824 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 9·172 Grm.)

III. 2·863 Grm. Substanz gaben 7·417 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 7·537 Grm.).

Die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ ist, nachdem sie mit verdünnter schwefliger Säure und reinem Wasser gewaschen worden ist, ein farbloses schweres Öl, das in Kältemischung nicht erstarrt, in Wasser fast unlöslich ist und einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Im trockenen Zustand aufbewahrt beginnt es bald von HBr zu rauchen, färbt sich braun und wird dicklich. Mit überschüssigem Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, erleidet es eine tiefgreifende Zersetzung, indem der grösste Theil des Broms als Bromwasserstoff austritt und dunkle harzartige Condensationsproducte entstehen. Auf eine wässerige Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkt es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend ein, indem zugleich Bromwasserstoff austritt.

Mit concentrirter Lösung (à 1·33 specifisches Gewicht) von Natriumbisulfit geschüttelt, löst sich die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ unter Erwärmung vollständig auf; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wurde mit Hilfe der Pumpe abgesaugt und etwas gewaschen, doch darf das Waschen nicht lang fortgesetzt werden, da leicht Zersetzung eintritt und schwere Öltröpfchen (wohl von $C_6H_{10}O.Br_2$) im Filtrate erscheinen.

Die Krystalle wurden dann noch zwischen Filterpapier vollständig abgepresst und kurze Zeit in den Exsiccator gestellt. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten, die mit der Formel $C_6H_{10}O.Br_2.SO_3HNa + 3\ H_2O$ übereinstimmen.

I. 0·549 Grm. Substanz nach Carius im zugeschmolzenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt, lieferten 0·46 Grm. AgBr, ferner 0·312 Grm. $BaSO_4$, endlich für die Natriumbestimmung 0.0935 Grm. Na_2SO_4.

II. 0·4825 Grm. Substanz in einem grossen Kupferschiffchen mit Kaliumbichromat und Bleichromat, ferner mit Anwendung von Bleisuperoxyd verbrannt gaben 0·305 Grm. CO_2 und 0·1715 Grm. H_2O.

III. 0·393 Grm. Substanz behufs Brombestimmung mit Kalk geglüht lieferten 0·353 Grm. AgBr.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}OBr_2.SO_3HNa+3H_2O$
Kohlenstoff	—	17·24	—	17·31
Wasserstoff	—	3·95	—	4·09
Brom	35·65[1]	—	38·22	38·46
Schwefel	7·80	—	—	7·69
Natrium	5·52	—	—	5·53
Sauerstoff	—	—	—	26·92
				100·00

Die Verbindung lässt sich durch einige Tage unverändert aufbewahren; im Laufe längerer Zeit tritt jedoch Zersetzung ein, das Krystallpulver fängt an zusammenzubacken und nach Schwefeldioxyd zu riechen.

Das Verhalten des Bromadditionsproductes $C_6H_{10}OBr_2$ lässt wohl keinen Zweifel, dass es als Aldehyd (Bibromcapronaldehyd) zu betrachten und aus $C_6H_{10}O$ durch Anlagerung von 2 Br an der Stelle der doppelten Bindung hervorgegangen ist.

Reduction des Methyläthylacroleïns.

Die Reduction hat uns anfangs Schwierigkeiten gemacht. Wir glaubten wenigstens eine dieser Schwierigkeiten, die nämlich in der Unlöslichkeit der Methyläthylacroleïns gelegen ist, durch den Kunstgriff beseitigen zu können, dass wir eine leichtlösliche Verbindung desselben der Wirkung des nascirenden Wasserstoffs darboten. Zu diesem Zwecke haben wir in einer Reihe von Versuchen die in Wasser gelöste Natriumbisulfitverbindung des genannten Aldehyds der Einwirkung von Natriumamalgam und

[1] Die oben angeführte Brombestimmung nach Carius ist offenbar unrichtig, da sie nicht nur mit der Formel, mit der alle übrigen Analysendaten übereinstimmen, nicht stimmt, sondern auch mit der jedenfalls zuverlässigeren Brombestimmung durch Glühen mit Kalk im Widerspruch steht. Die letztere Bestimmung steht mit der Formel in Einklang.

zugleich von Essigsäure, Schwefelsäure oder schwefliger Säure, — ferner von Zinkstaub, — endlich von Aluminiumamalgam unterworfen. Alle diese Versuche scheiterten jedoch an der grossen Stabilität der Bisulfitverbindung, die uns am Beginn der Untersuchung noch nicht bekannt war und führten, übereinstimmend, nur zur Gewinnung salzartiger Verbindungen nicht aber der gesuchten Alkohole.

Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyläthylacroleïn, das in concentrirter Essigsäure gelöst war, oder von Aluminiumamalgam auf eine Lösung desselben Körpers in 50procentigem Weingeist, gab uns nicht die gesuchten Alkohole, sondern höher siedende offenbar complicirtere Verbindungen, deren nähere Erforschung vorläufig ausser unserem Plane lag.

Dagegen gelang es uns, das angestrebte Ziel zu erreichen, indem wir eine Lösung von Methyläthylacroleïn in 50procentigem Weingeist der Einwirkung von Zinkdrehspänen und Schwefelsäure oder Salzsäure unterwarfen. Als zu denselben Resultaten führend aber noch zweckmässiger hat sich das Verfahren bewährt, das wir für die Reduction des Crotonaldehydes in Anwendung gebracht haben und das in der Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure besteht. Wir werden daher nur dieses letztere Verfahren in der Form, wie wir uns zuletzt desselben bedient haben, hier beschreiben.

Je 25 Grm. Methyläthylacroleïn wurden mit 65 Grm. feiner Eisenfeile und 320 Grm. 60procentiger Essigsäure in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche gebracht und unter zeitweisem Umschütteln durch vier Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Luftzutritt war in dieser Weise ausgeschlossen. Damit aber durch den Druck, der in der Flasche entsteht, der Stöpsel wohl für einen Augenblick gelüpft, nicht aber weggeschleudert werden könne, war ein Bügel aus Blech an der Flaschenmündung in der Weise befestigt, dass dem Stöpsel eine kleine Bewegung nach aufwärts gestattet war, er dann aber durch sein eigenes Gewicht augenblicklich wieder herabsank und die Flasche verschloss.

Nach vier Wochen wurde der Flascheninhalt, der einen grauweissen Brei darstellte mit Wasser verdünnt, wodurch das Ferroacetat in Lösung ging, und destillirt. Das aus zwei Schichten

bestehende Destillat wurde zur Beseitigung der Essigsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk versetzt, durch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen lassen, dann noch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und endlich mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde das Öl von der wässerigen Schicht getrennt und durch wiederholte Destillation der letzteren noch der darin gelöste Theil des Öles gewonnen. Das Öl selbst wurde, ohne es zuvor zu trocknen, durch Destillation in drei Hauptfractionen gespalten, deren Mengenverhältniss bei einer mit 155 Grm. $C_6H_{10}O$ in beschriebener Weise durchgeführten Reduction wir hier mittheilen, um einen Begriff von der Ausbeute zu geben. Es wurden erhalten

25 Grm. bis 144° übergegangenes Destillat,[1]

120 Grm. von 144° bis 160° übergegangene Fraction,

10 Grm. Destillationsrückstand bei 160°.

Nicht nur die erste, sondern auch die zweite Fraction wurden nun in der Absicht die Aldehyde (das ist unverändertes Methyläthylacroleïn und durch Reduction etwa daraus entstandenes Capronaldehyd) von dem alkoholartigen Reductionsproduct zu trennen, mit concentrirter Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt. Die zweite Fraction (144—160) nahm dabei nur wenig an Volum ab, die erste dagegen löste sich unter Erwärmung zum grössten Theile auf und lieferte alsbald einen Krystallbrei, der durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wurde. Aus den wässerigen Bisulfitschichten konnte nun der bei der Reduction entstandene Aldehyd, aus den öligen Schichten der zugehörige Alkohol oder vielmehr die Alkohole leicht gewonnen werden.

Capronaldehyd. Da wir bereits festgestellt hatten, dass die Bisulfitverbindung des Methyläthylacroleïns durch Sodalösung nicht zerlegt wird, so bot sich uns in diesem Verhalten ein Mittel dar, um einen eventuell bei der Reduction entstandenen

---

[1] In einzelnen Reductionsoperationen, namentlich solchen, die in kürzerer Zeit durchgeführt worden sind, haben wir den zwischen 125° und 144° übergegangenen Theil des Destillates, in dem das unveränderte Methyläthylacroleïn (das der Reduction entgangen ist) enthalten ist, einer neuerlichen Reduction mit Eisen und Essigsäure unterworfen. Ob dies im einzelnen Falle räthlich ist oder nicht, kann man aus der Grösse der Fraction (125—144°) entnehmen.

gesättigten Aldehyd (Capronaldehyd) vom Methyläthylacroleïn, das der Reduction entgangen ist, zu trennen. Wir versetzten daher die aus der I. wie die aus der II. Destillatsfraction erhaltene Bisulfitschichte mit kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction und destillirten ab. Aus der Bisulfitschicht der II. Fraction wurde auf diese Weise nur eine Spur eines nach $C_6H_{10}O$ riechenden Öles erhalten; also war überhaupt kein gesättigter Aldehyd in der von 144—160° destillirten Fraction enthalten gewesen, wohl aber ungesättigter Aldehyd, das heisst nicht reducirtes Methyläthylacroleïn, das in Form von Bisulfitverbindung in dem Rückstand der Destillation mit Soda aufgefunden werden konnte. Dasselbe gilt auch von dem analogen Destillationsrückstand aus der Bisulfitschicht der I. Fraction, nur wurde hier ausserdem auch ein Destillat erhalten, das aus einem Öl und einer wässerigen Schicht bestand; aus der letzteren konnte durch wiederholte Destillation noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden. Dies aus der I. Destillatsfraction durch Lösen in Bisulfit und Wiederabscheiden mittelst Soda gewonnene Öl war ohne Zweifel Capronaldehyd. Es ging schon bei der ersten Destillation nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vollständig innerhalb 5° über und zeigte nach Ausfractioniren sehr bald einen constanten Siedepunkt. Der corrigirte Siedepunkt wurde bei auf 0° red. Bar. 737 Mm. bei 116° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°8), liegt also 12° unter dem des normalen Capronaldehydes (127°9 bei 737·6 Mm.).

Dass Capronaldehyd bei der Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ auftritt, ist nicht überraschend, nachdem wir Butyraldehyd neben Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproduct des Crotonaldehydes beobachtet haben[1]. Vor allem wichtig schien uns nur Klarheit darüber zu gewinnen, welcher unter den isomeren Capronaldehyden hier vorliegt. Dazu konnte in erster Linie die genaue Bestimmung der Siedepunkte des Aldehydes und einiger seiner nächsten Derivate führen. Wir haben daher den oben erhaltenen Capronaldehyd successive in

---

[1] Monatshefte für Chemie (1880) p. 824.
Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 966.

Capronsäure und Capronsäureäther übergeführt und deren Siedepunkte ermittelt.

Zur Überführung in Capronsäure wurde der Capronaldehyd mit der berechneten Menge Kaliumbichromat in 8procentiger Lösung und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln in einer Flasche so lange stehen lassen (etwa drei Tage) bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Dann wurde noch Schwefelsäure zugesetzt, bis fast zur Trockne abdestillirt und das Destillat ohne Rücksicht auf das aufschwimmende Öl erst mit Soda übersättigt und dann nochmals der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurde auf Wasser schwimmend im Destillat ein neutrales Öl erhalten, von dem der grösste Theil bei circa 205° siedete und einen schwachen Geruch besass, während ein kleiner Theil, der einen viel stärkeren Geruch zeigte, schon bei niedrigerer Temperatur überging. Das hochsiedende Öl erwies sich als durch Natronlauge unangreifbar und entsprach der Zusammensetzung $(C_6H_{12}O)_n$. Wir haben diesen Körper vorläufig nicht näher untersucht.

Nach Abdestilliren des neutralen Öles wurde das Natriumsalz, welches die bei der Oxydation des Capronaldehydes entstandenen Säuren enthalten musste, mit Schwefelsäure zerlegt und destillirt. Im Destillat wurde die aufschwimmende ölige Schicht von der saueren wässerigen Schicht getrennt und nachgewiesen, dass die erstere aus reiner Capronsäure bestand, während die letztere, welche durch die Methode der fractionirten Sättigung und durch fractionirte Krystallisation der Salze untersucht wurde, auch lediglich nur Capronsäure in Lösung hielt, doch daneben auch sehr kleine Mengen von Essigsäure zu enthalten schien.

Der corrigirte Siedepunkt der Capronsäure wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 749·4 Mm. bei 194°1 gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5°1 ausmachte.

Die erhaltene Capronsäure führten wir durch Behandlung mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und dem gleichen Volum Alkohol in Capronsäureäther über. Der abdestillirte Äther wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Seine Zusammen-

setzung entsprach der Formel $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$, wie folgende Analyse zeigt:

0·2506 Grm. Substanz gaben 0·6097 Grm. CO_2 und 0·2546 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$
Kohlenstoff	66·35	66·67
Wasserstoff	11·29	11·11
Sauerstoff	—	22·22
		100·00

Der corrigirte Siedepunkt des Capronsäureäthers ergab sich zu 151°8 bei dem auf 0° red. Bar. 743·2 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 3°2). Für das specifische Gewicht wurde 0·8841 bei 0° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden.

Die Siedepunkte der aus dem Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäure, sowie ihres Äthers weichen nicht nur beträchtlich (ähnlich wie der des Aldehydes selbst) von den Siedepunkten der isomeren normalen Verbindungen ab, sondern stimmen sehr annähernd mit den Angaben überein, welche Saytzeff[1] für die Methylpropylessigsäure und deren Äther gemacht hat, so dass man die Identität dieser Verbindungen für äusserst wahrscheinlich halten darf. Um in dieser Beziehung noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir den analysirten reinen Capronsäureäther mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohre verseift und dadurch in capronsauren Kalk übergeführt, während der überschüssige Kalk mittelst Kohlensäure beseitigt wurde. Beim Verdunsten der Calciumsalzlösung im Vacuum über Schwefelsäure bildeten sich Häutchen an der Oberfläche und blieb eine scheinbar amorphe Masse zurück, die jedoch beim Stehen im befeuchteten Zustande, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe sich in ein Aggregat mikroskopischer Krystallnadeln und Prismen verwandelte.

Am besten gelingt die Krystallisation, wenn man einen Krystallsplitter des Salzes in die kalt gesättigte Lösung einträgt und diese dann der Verdunstung überlässt.

---

[1] Liebig's Annalen 193. p. 349.

Die Calciumsalzlösung zeigte folgende Reactionen: mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag, — mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag, — mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der mit überschüssigem Wasser gekocht sich ohne Reduction auflöste und beim Erkalten als baumwolleähnlicher Niederschlag (unter dem Mikroskop aus grossen feinen Nadeln zusammengesetzt) herausfiel, — mit Eisensesquichlorid einen fleischfarbigen Niederschlag, der beim Umschütteln zu einem dicken rothen Öl zusammenfloss, — mit Nickelsalz einen geringen hellgrünen Niederschlag, — mit Cobaltsalz einen geringen rosenrothen Niederschlag, — mit Quecksilberchlorid einen geringen gelblichweissen Niederschlag, — mit Zinkacetat einen weissen Niederschlag, der sich klebrig an die Wände absetzte.

Die Analysen des successive in zwei Fractionen auskrystallisirten Calciumsalzes gaben folgende Resultate, welche annähernd der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$ entsprechen.

0·3421 Grm. der zwischen Papier ausgepressten I. Fraction des Calciumcapronates gaben bei der Verbrennung, bei der das Platinschiffchen mit Substanz durch ein Platinblechrohr geschützt war[1], 0·4765 Grm. CO_2, 0·2714 Grm. H_2O und 0·0781 Grm. Asche. Beim heftigen Glühen gab die Asche noch 0·023 Grm. CO_2 ab, die zur obigen CO_2 hinzukommen, während 0·0551 Grm. CaO hinterblieben.

0·4136 Grm. der zwischen Papier ausgepressten II. Fraction desselben Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0971 Grm. H_2O, gaben dann bei 100° nichts weiter ab und lieferten bei heftigem Glühen 0·0661 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I. Fract.	II. Fract.	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$
C	39·82	—	40·00
H	8·81	—	8·89
Ca	11·50	11·41	11·11
H_2O		23·48	25·00

[1] Bei Elementaranalysen, mit denen eine genaue Aschenbestimmung verbunden werden soll, benützen wir folgende Disposition, die sich als sehr zweckmässig bewährt hat. Nachdem das Platinschiffchen mit der Substanz in einem gut schliessenden Wägeröhrchen gewogen worden ist, wird es in ein aus einem Stück Platinblech geschweisstes Rohr eingesetzt, das etwas

Alkoholische Reductionsproducte. Es wurde schon oben angegeben, in welcher Weise wir nach der Reduction die Aldehyde, nämlich das unverändert gebliebene Methyläthylacroleïn und den Capronaldehyd, von den Reductionsproducten alkoholischer Natur, die lediglich in der von 144° bis 160° übergegangenen Fraction enthalten waren und das Hauptproduct der Reaction darstellten, getrennt haben. Das in Natriumbisulfit unlösliche Öl wurde zunächst mit Natronlauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, wodurch etwa neben Alkoholen darin enthaltene Essigäther verseift und in Alkohole übergeführt werden mussten, darauf mit Wasserdampf destillirt. Nur wenig eines dicken gelben Öles verblieb dabei im Rückstand, während der bei weitem grösste Theil mit den Wasserdämpfen überging und theils als aufschwimmende Schicht von dem wässerigen Destillat abgehoben, theils (der viel kleinere Theil) durch fortgesetzte Destillation aus der wässerigen Schicht, in der es gelöst war, ausgezogen werden konnte. Die ölige Flüssigkeit wurde durch Erhitzen im trockenen Luftstrom getrocknet und ging nun von 144—155°, ja der grösste Theil schon bis 152° vollständig über. Es bestand, wie eine eingehende Unter-

---

länger ist als das Schiffchen und das in das Verbrennungsrohr eingeschoben wird. Theils um das Platinblechrohr zu verstärken, theils um ein Ankleben desselben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhüten, sind an der unteren Seite desselben äusserlich drei Streifchen aus dickem Platinblech angeschweisst, die gewissermassen als Füsse dienen. Ausserdem ist das Rohr an der einen Mündung mit ein oder zwei angeschweissten soliden Handhaben versehen, welche ein bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahtes nach beendeter Verbrennung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trockenen Luftstrom vollständig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägeröhrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne eine Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und die Aschenbestimmung werthlos macht.

Bei den zahlreichen Calciumsalzanalysen, die wir im Verlauf unserer Arbeit ausgeführt haben, z. B. auch im obigen Falle, haben wir das gewogene Schiffchen mit seinem Ascheninhalt noch vor dem Gebläse bis zu constantem Gewicht heftig geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt die Kohlensäure dar, die selbst nach beendeter Verbrennung noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die zuletzt hinterbliebene Asche aus kohlensäurefreiem reinen Kalk besteht.

suchung zeigte, aus einem Gemisch von gesättigtem Alkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$, ganz analog wie wir Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproducte von Crotonaldehyd beobachtet haben. Als Beleg theilen wir eine der von uns ausgeführten Analysen des sorgfältig ausfractionirten und mittelst Natrium getrockneten alkoholischen Productes mit.

0·2145 Grm. eines bei 149—150° siedenden Productes gaben 0·5585 Grm. CO_2 und 0·2495 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{14}O$	$C_6H_{12}O$
C.....	71·01	70·59	72·00
H.....	12·92	13·72	12·00
O.....	—	15·69	16·00
		100·00	100·00

Wie beim alkoholischen Reductionsproduct des Crotonaldehydes stellte sich auch hier heraus, dass die höher siedenden Fractionen des Alkoholgemenges mehr Brom zu addiren fähig waren als die niedriger siedenden, dass also der ungesättigte Alkohol einen etwas höheren Siedepunkt haben muss, als der gesättigte. So wenig eine Trennung der beiden Alkohole durch Destillation zu erreichen ist, so lässt sich auf diese Weise doch eine Spaltung in ein an $C_6H_{12}O$ reicheres und ein daran ärmeres Gemenge herbeiführen. Da ausserdem das Verhältniss von gesättigtem zu ungesättigtem Alkohol in den Producten verschiedener Reductionsoperationen nicht immer das gleiche ist, so haben wir Alkoholgemenge in Händen gehabt, deren Gehalt an $C_6H_{12}O$ (aus der Menge aufgenommenen Broms nach der Voraussetzung, dass $C_6H_{12}O$ je 2 Br addirt, berechnet) von 30 bis zu 66 Procent variirte.

Wir haben versucht, die beiden Alkohole in der Weise zu trennen, dass wir Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen liessen, wodurch die Flüssigkeit etwas dicklich wird und einen gewürzhaften an Campher erinnernden Geruch annimmt, und dann den gesättigten Alkohol von dem entstandenen Bromür abdestillirten. Allein nicht nur bei gewöhnlichem Druck, sondern selbst beim Destilliren im Vacuum trat unter Schwärzung und H Br-Entwicklung Zersetzung des Bromürs ein, so dass wir bei

diesem Verfahren zwar den gesättigten Alkohol gewinnen konnten, den ungesättigten aber verloren.

Wir begnügten uns daher vorerst den ungesättigten Alkohol, statt ihn als solchen abzuscheiden, vielmehr in ein Hexenylglycerin überzuführen, den gesättigten (Hexyl-) Alkohol davon zu trennen und die Constitution des letzteren zu erforschen. Zu diesem Zwecke versetzten wir das Gemenge der beiden Alkohole mit der 30-fachen Menge Wasser, worin es sich nur wenig löst, liessen Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen und kochten am Rückflusskühler durch etwa 12 St. Wir destillirten dann etwa $^2/_3$ ab, wobei eine gelbe wässerige Flüssigkeit, die Bromwasserstoff und das neu entstandene Glycerin in Lösung hielt, nebst dicken harzartigen Substanzen im Rückstand blieb, während zugleich mit Wasser ein Öl destillirte, das leicht abgehoben werden konnte. Aus dem wässerigen Destillate konnte durch wiederholtes Destilliren noch eine kleine Menge darin gelösten Öles gewonnen werden.

Wir kommen auf das in dieser Reaction entstandene Glycerin später zurück und wollen hier nur erwähnen, dass seine Menge weit geringer war, als sich aus der Menge vorhandenen ungesättigten Alkohols $C_6H_{12}O$ im Sinne der Gleichung

$$C_6H_{11}\cdot OH\cdot Br_2 + 2\ H_2O = C_6H_{11}(OH)_3 + 2\ H\,Br$$

berechnet. In der That erleidet ein bedeutender Theil des Bromürs eine andere Art der Zerlegung, worauf nicht nur die oben erwähnten harzartigen Substanzen, die neben Glycerin im Rückstand bleiben, zurückzuführen sind, sondern wodurch auch mindestens zwei mit Wasserdampf flüchtige Substanzen gebildet werden, die neben dem gesättigten Alkohol $C_6H_{14}O$ in dem abdestillirten Öl enthalten sind. Unterwirft man nämlich dieses der fractionirten Destillation, so gelingt es, dasselbe in drei Substanzen zu zerlegen, die sich freilich auf diese Weise nicht ganz scharf von einander trennen lassen.

Die flüchtigste Fraction, die von 135° bis 140° übergeht, besteht zum grossen Theile aus einem aldehydartigen, Silberoxyd reducirenden Körper, der den eigenthümlichen Geruch des Methyläthylacroleïns zeigt, sich in Natriumbisulfit löst und damit eine krystallinische Verbindung liefert. Da zu der Übereinstimmung des Geruches und Siedepunktes auch noch die

weitere Eigenschaft kommt, dass die Bisulfitverbindung dieses Aldehyds durch Kochen mit Sodalösung nicht zerlegt wird, so halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That nichts anderes als Methyläthylacroleïn ist, das aus dem Bromür beim Kochen mit Wasser durch Abspaltung von 2HBr hervorgeht[1]:

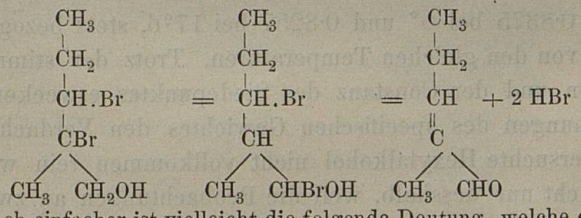
$$C_6H_{12}O.Br_2 = C_6H_{10}O + 2HBr$$

An das Methyläthylacroleïn schliesst sich bei der Destillation des mit Wasserdampf übergegangenen Öles als nächste von 140° bis 150° siedende Fraction der gesättigte Alkohol $C_6H_{14}O$, der die Hauptmenge des gesammten Öles ausmacht, — endlich eine noch erheblich höher siedende Fraction, die wir bisher nicht näher untersucht haben.

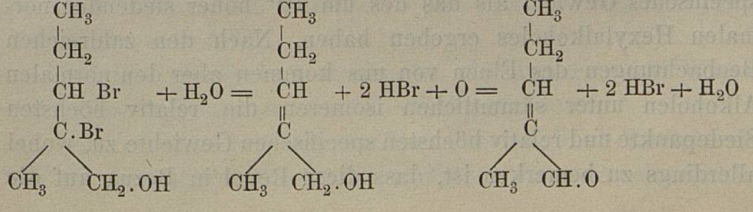
Was den Hexylalkohol anlangt, der, wenn auch seine Ausbeute in verschiedenen Reductionsoperationen Schwankungen unterliegt, doch stets eines der Hauptproducte der Reduction des $C_6H_{10}O$ ausmacht, so gelingt es leicht, ihn aus dem vom Glycerin abdestillirten Öl rein zu erhalten. Nicht nur die Fraction (140—150) sondern auch die beiderseits angrenzenden Fractionen werden mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch sie vom begleitenden Methyläthylacroleïn befreit werden und zugleich ihre

---

[1]) Man kann sich den Verlauf dieser Reaction vielleicht in folgender Weise denken:



Noch einfacher ist vielleicht die folgende Deutung, welche einem bei der Einwirkung von Wasser auf das später zu beschreibende Bibromür der Methyläthylacrylsäure beobachteten Hergang analog ist:



gelbliche Färbung verlieren. Der rohe Hexylalkohol wird dann mit Wasser gewaschen, mittelst geglühter Potasche, später mittelst Kalk, zuletzt durch wiederholtes Destilliren über Natrium vollständig getrocknet und durch Ausfractioniren gereinigt. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $C_6H_{14}O$ entsprechend gefunden.

I. 0·3133 Grm. Substz. gaben 0·8078 Grm. CO_2 und 0·3835 Grm. H_2O.
II. 0·2441 Grm., von einer anderen Reductionsoperation stammend, gaben 0·6297 Grm., CO_2 und 0·3016 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{14}O$
C.....	70·32	70·35	70·59
H.....	13·60	13·73	13·72
O.....	—	—	15·79
			100·00

Der corrigirte Siedepunkt dieses Hexylalkohols wurde bei dem Product einer Bereitung zu 146°6 unter dem auf 0° red. Druck 737·7 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°25), bei dem Product einer anderen Bereitung zu 146°9 bei auf 0° red. Bar. 735·8 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°35) gefunden. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab bei dem ersten Product 0,8396 bei 0° und 0·8244 bei 23°7, bei dem zweiten 0·8375 bei 0° und 0·8257 bei 17°6, stets bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen. Trotz der stimmenden Analysen und der Constanz des Siedepunktes erwecken diese Bestimmungen des specifischen Gewichtes den Verdacht, dass der untersuchte Hexylalkohol nicht vollkommen rein war und zwar nicht nur desshalb, weil die Beobachtungen an zwei verschiedenen Präparaten nicht genau unter einander übereinstimmen, sondern auch aus dem Grunde, weil sie ein höheres specifisches Gewicht als das des um 10° höher siedenden normalen Hexylalkoholes ergeben haben. Nach den zahlreichen Beobachtungen des Einen von uns kommen aber den normalen Alkoholen unter sämmtlichen isomeren die relativ höchsten Siedepunkte und relativ höchsten specifischen Gewichte zu, wobei allerdings zu bemerken ist, dass diese Regel in Bezug auf die

specifischen Gewichte, für welche ein viel weniger zuverlässiges Beobachtungsmaterial vorliegt, nicht so sicher feststeht, als für die Siedepunkte. —

Im Laurent'schen Polarisationsapparat mit Hilfe einer 20 Ctm. langen Röhre geprüft, erwies sich der untersuchte Hexylalkohol als optisch inactiv.

Obgleich man von vornherein für sehr wahrscheinlich halten durfte, dass dieser Hexylalkohol dem oben untersuchten Capronaldehyd entspricht, der zugleich mit ihm bei der Reduction des $C_6H_{10}O$ entsteht, dass er also ein primärer Alkohol sein und bei seiner Oxydation dieselbe Capronsäure liefern wird, wie der Aldehyd, so erschien es uns doch geboten, diese für die Charakteristik des Alkohols wesentlichen Beziehungen experimentell festzustellen. Für den gleichen Zweck der Charakteristik schien auch die Darstellung einiger anderer Derivate wünschenswerth. Wir haben das Acetat und das Bromür dargestellt.

Das Hexylacetat wurde durch Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren (auf 110° durch 12 St.) bereitet. Es wurde mit Wasser, dann Sodalösung, dann wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der Destillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$.

0·2243 Grm. Sbstz. gaben 0·5463 Grm. CO_2 und 0·228 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$
C.....	66·42	66·67
H.....	11·29	11·11
O.....	—	22·22
		100·00

Die Bestimmung des corrigirten Siedepunktes ergab 162°2 bei dem auf 0° red. Bar. 746·3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 3°2).

Für das specifische Gewicht, bei 25° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur wurde 0·8717 gefunden.

Hexylbromür wurde aus dem Alkohol durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen

Rohr erst auf 100°, dann auf 150° dargestellt, wobei der anfangs homogene Röhreninhalt sich in zwei Schichten theilte. Die obere ölige Schicht wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei jedoch eine, wenn auch nur geringfügige, Zersetzung unter Abgabe von HBr eintrat. Vielleicht aus diesem Grunde, vielleicht weil möglicherweise kleine Mengen eines isomeren Hexylbromürs zugleich entstanden sind, konnte ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden. Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° red. Druck 748·3 Mm. bei 142—145° gefunden (berücksichtigte Fadencorrection 2°2). Die Zusammensetzung entsprach $C_6H_{13}Br$.

0·352 Grm. gaben 0·559 Grm. CO_2 und 0·2518 Grm. H_2O.
0·2318 Grm. gaben bei der Bestimmung nach Carius 0·263 Grm. AgBr

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}Br$
C.....	43·31	43·63
H.....	7·95	7·88
Br.....	48·27	48·49
	99·53	100·00

Wir versuchten durch Erhitzen mit der 30-fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren das Bromür in Hexylalkohol zurückzuverwandeln. Eine Temperatur von 100° erwies sich dazu als unzureichend und mussten wir durch 30 Stunden auf 150° erhitzen. Dabei bildete sich, wie vorauszusehen war, ziemlich viel Hexylen. Auffallend war jedoch, dass bei der Destillation des getrockneten Productes der Siedepunkt nicht über 138° (uncorr.) stieg, so dass der Gedanke nahe gelegt wird, es sei an Stelle des bei 147° siedenden Hexylalkohols, der als Ausgangspunkt gedient hatte, durch die beschriebene Reaction ein isomerer, niedriger siedender (vielleicht ein tertiärer) Alkohol erhalten worden. Wir beabsichtigen auf die genauere Untersuchung dieser Reaction noch zurückzukommen.

Oxydation des Hexylalkohols. Dieselbe wurde durch Kochen am Rückflusskühler mit der berechneten Menge einer Kaliumbichromatmischung (in einer Operation wurden auf 8·4 Grm. Hexylalkohol 16·1 Grm. Bichromat, 22·6 Grm. Schwefel-

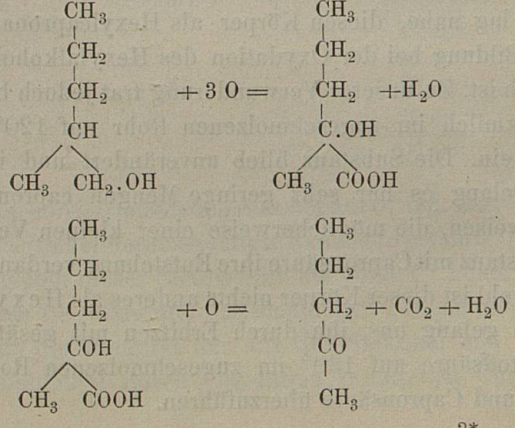
säure und 160 Cc. Wasser angewendet) vorgenommen und vollzog sich ziemlich rasch unter Entwicklung von etwas Kohlensäure. Die weitere Untersuchung wurde in der früher bei Oxydation des Capronaldehydes beschriebenen Weise durchgeführt und lieferte auch anscheinend ganz dieselben Resultate, nämlich einerseits einen neutralen Körper anderseits Capronsäure.

Der neutrale Körper zeigte einen ziemlich starken ketonartigen Geruch, ähnlich wie ihn der flüchtigere Theil des analogen bei Oxydation des Capronaldehyds erhaltenen Öles gezeigt hatte. Er wurde daher zunächst mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch unter merklicher Erwärmung eine Volumabnahme eintrat. Die wässerige Schicht schied beim Erkalten schöne Prismen und Blätter ab und lieferte mit Soda destillirt ein leichtes Öl, das den Geruch des Methylpropylketons $CH_3 . CO . C_3H_7$ zeigte und von dem wir um so weniger zweifeln, dass es wirklich Methylpropylketon ist, als wir einerseits dasselbe Keton unter den Oxydationsproducten des Methyläthylacroleïns (s. später) nachgewiesen haben, und als anderseits Krämer durch Oxydation des dem obigen Hexylalkohol ähnlich constituirten Isobutylalkohols Aceton neben Isobutyraldehyd erhalten hat.[1]

Das vom Natriumbisulfit ungelöste Öl wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der De-

---

[1] Man kann sich die Entstehung des Methylpropylketons durch Oxydation des obigen Hexylalkohols etwa in folgender Weise vorstellen:



stillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Es besass nur einen schwachen Geruch. Die Analyse ergab:

0·2496 Grm. gaben 0·661 CO_2 u. 0·2716 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
C.....	72·22	72
H.....	12·09	12
O.....	—	16
		100

Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf.

	I.	II.
Gewicht der Substanz.....	0·0615 Gr.	0·0654 Gr.
Volum des Dampfes	133·09 Cc.	135·55 Cc.
Auf 0° red. Barometer	747·5 Mm.	745·44 Mm.
Auf 0° red. Quecksilbersäule .	669·8 Mm.	664·55 Mm.
Gefundene Dampfdichte	6·813	6·891
Molekulargewicht.....	196·68	199

Für $C_{12}H_{24}O_2$ berechnetes Molekulargewicht = 200
„ $C_{12}H_{24}O_2$ berechnete Dampfdichte = 6·928

Aus Analyse und Dampfdichte ergibt sich die Formel $C_{12}H_{24}O_2$.

Der corrigirte Siedepunkt wurde bei 223°5 bei auf 0° red. Bar. 744·5 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 6°8) gefunden.

Es lag nahe, diesen Körper als Hexylcapronat anzusehen, dessen Bildung bei der Oxydation des Hexylalkohols leicht verständlich ist. Zu unserer Verwunderung trat jedoch beim Erhitzen mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohr auf 120° keine Verseifung ein. Die Substanz blieb unverändert und in der Kalkmilch gelang es nur sehr geringe Mengen capronsauren Kalk nachzuweisen, die möglicherweise einer kleinen Verunreinigung der Substanz mit Capronsäure ihre Entstehung verdanken konnten. Gleichwohl ist dieser Körper nichts anderes als Hexylcapronat, denn es gelang uns, ihn durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr in Hexylbromür und Capronsäure überzuführen.

Das auf der Bromwasserstoffsäure schwimmende Öl wurde mit Sodalösung, wodurch es beträchtlich an Volum abnahm, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

0·1815 Grm. dieses Destillates mit Kalk geglüht lieferten 0·2098 Grm. Ag Br, enthalten also 49·19 Procent Brom. Die Theorie verlangt für $C_6H_{13}Br$, 48·49 Procent Brom.

Das analysirte Bromür war schwerer als Wasser. Es zeigte keinen constanten Siedepunkt, vielmehr erhob sich derselbe allmälig von 125° bis gegen 145°. Wir vermuthen daher, dass es aus einem Gemenge von zwei isomeren Bromüren, dem primären, das dem Hexylalkohol entspricht, und einem durch Umlagerung daraus entstandenen tertiären Bromür besteht.

Die gleichzeitig mit dem Bromür entstandene Capronsäure wurde aus der Sodalösung nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt und in Silbersalz verwandelt. Die Silberbestimmung zeigte, dass es capronsaures Silber war.

0·239 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0·1156 Grm. Ag, also 48·37 Procent. — Ag $C_6H_{11}O_2$ enthält 48·43 Procent Ag.

Die ölige Capronsäure, welche neben Hexylcapronat und Methylpropylketon durch Oxydation des Hexylalkohols erhalten worden und deren Ausbeute nicht sehr gut war, stimmte bei der Analyse, nachdem sie durch Kochen getrocknet worden war, für die zu erwartende Formel $C_6H_{12}O_2$.

0·1875 Grm. gaben 0·4234 CO_2 und 0·175 H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C.....	61·59	62·07
H.....	10·37	10·34
O.....	—	27·59
		100·00

Für den corrigirten Siedepunkt bei auf 0° red. Bar. 752·8 Mm. wurde 195°4 (dabei berücksichtigte Fadencorrection 5°) gefunden.

Wenngleich dieser Siedepunkt um circa 1° höher liegt, als der früher für die Säure aus Capronaldehyd beobachtete, so kann man doch an der Identität der aus Hexylalkohol und anderseits aus Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäuren

nicht zweifeln und ebensowenig in Zweifel ziehen, dass die bei der Reduction des Methyläthylacroleïns zugleich und nebeneinander entstehenden Aldehyd und Alkohol einander entsprechen.

Die Capronsäure wurde durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Wasser in Calciumsalz verwandelt, das sich ganz ebenso verhielt wie das früher beschriebene, welches mittelst Capronaldehyd bereitet worden war. Wir beobachteten noch die Eigenthümlichkeit, dass die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen Salz in Form einer klebrigen Haut abscheidet, welche beim Erkalten sich wieder löst, ferner dass der capronsaure Kalk sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, die dann durch Eintragen eines Krystallsplitters zu einem Brei von verfilzten kleinen Krystallnädelchen erstarren.

Die Analyse eines gut krystallisirten Salzes I, dass durch allmälige Verdunstung einer Lösung über Schwefelsäure bei Gegenwart eines Krystalles, erhalten worden war, stimmte annähernd mit der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ überein.

I. 0·3616 Grm. des zwischen Filterpapier ausgepressten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0788 H_2O, erlitten darauf bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr und hinterliessen beim heftigen Glühen 0·0584 Grm. CaO.

II. 0·1802 Grm. eines aus übersättigter Lösung angeschossenen, zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·2645 Grm. CO_2 und 0·1465 Grm. H_2O ferner 0·0488 Grm. Asche. Die Asche gab beim nachträglichen heftigen Glühen noch 0·019 Grm. CO_2 ab und hinterliess 0·0298 Grm. CaO.

III. 0·2724 Grm. abgepresstes Salz verloren bei 100° 0·0568 Grm. H_2O und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·0453 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$
C.....	—	42·91	—	42·11
H.....	—	9·03	—	8·77
Ca	11·54	11·81	11.88	11·70
H_2O	21·79	—	20.85	21·05

Das Salz II wurde noch aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann die Zusammensetzung $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist:

0·2649 Grm. des zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·4594 CO_2 und 0·199 H_2O, ferner 0,0766 Grm. Asche, welche

beim nachträglichen heftigen Glühen 0·0258 CO_2 abgab und 0·0508 Grm. CaO zurückliess.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$
C.....	49·95	50·00
H.....	8·35	8·33
O.....	—	27·78
Ca.....	13·70	13·89
		100·00

Die Zusammensetzung des vorstehenden aus Alkohol krystallisirten Salzes stimmt mit derjenigen überein, die Saytzeff[1] für ein aus Wasser krystallisirtes Calciumsalz seiner Methylpropylessigsäure angegeben hat, während wir für das aus Wasser krystallisirte Calciumsalz der durch Oxydation unseres Hexylalkohols bereiteten Säure $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ und für das Salz der aus unserem Capronaldehyd dargestellten Säure die Zusammensetzung $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ gefunden haben.

Trotz dieser mangelnden Übereinstimmung, aus der wir nur den Schluss ziehen möchten, dass der Wassergehalt des in Rede stehenden Calciumcapronates ein wechselnder sein kann und schon durch geringfügige Umstände beeinflusst wird, halten wir es für unzweifelhaft, dass nicht nur die oben aus Capronaldehyd und anderseits aus Hexylalkohol erhaltenen Capronsäuren untereinander identisch, sondern dass sie auch identisch mit Saytzeff's Methylpropylessigsäure sind. Zunächst ist die nahe Übereinstimmung der von uns und anderseits von Saytzeff an der freien Capronsäure und deren Äther beobachteten Siedepunkte für diesen Schluss massgebend. Von den bisher bekannten isomeren Capronsäuren wäre eine Verwechslung höchstens mit Diäthylessigsäure möglich, die sich ihren Eigenschaften nach kaum von Methylpropylessigsäure unterscheiden lässt. Allein dann wäre man gezwungen den Hexylalkohol, durch dessen Oxydation die Capronsäure erhalten wurde, als Diäthyläthol (Diäthylcarbincarbinol) zu betrachten, was sich mit der Constitution des aus zwei Molekülen Propionaldehyd hervorgehenden Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ (Methyläthylacroleïn), durch dessen

[1] Journal f. pract. Chemie N. F. 23. p. 293.

Reduction der gesättigte Hexylalkohol bereitet wurde, nicht vereinbaren lässt. In der That würden von den für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ Eingangs entwickelten Formeln höchstens VII und VIII die Bildung eines Diäthyläthols durch Reduction als möglich erscheinen lassen; allein gerade diese Formeln sind nicht nur durch das später folgende Studium der Oxydation, sondern durch das gesammte Verhalten des Körpers $C_6H_{10}O$, der entschieden kein Keton, sondern ein Aldehyd ist, mit Brom ein Additionsproduct liefert, das auch noch die Eigenschaften eines Aldehydes zeigt, u. s. w., mit Sicherheit ausgeschlossen.

Es darf ferner als feststehend angenommen werden, dass der hier beschriebene Hexylalkohol nicht der normale primäre ist, den man erwarten müsste, wenn das der Reduction unterworfene Condensationsproduckt $C_6H_{10}O$ den Formeln I oder II entspräche, und ebensowenig kann er der secundäre Hexylalkohol (Äthylpropylcarbinol) sein, der der Formel V des Condensationsproductes entspricht.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen über das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und namentlich über die bei der Reduction desselben erhaltenen Körper ergeben sich daher folgende Schlüsse:

Der bei der Reduction erhaltene gesättigte primäre Hexylalkohol ist der bisher unbekannte Methylpropyläthol (Methylpropylcarbin-carbinol), der gleichzeitig entstehende Capronaldehyd ist Methylpropyl-acetaldehyd und die aus dem Alkohol wie aus dem Aldehyd durch Oxydation bereitete Capronsäure ist Methylpropylessigsäure.

Für das durch Condensation von zwei Molekülen Propionaldehyd entstehende aldehydartige Product $C_6H_{10}O$ sind von den acht Eingangs angegebenen möglichen Formeln fünf (nämlich I, II, V, VII u. VIII) mit Sicherheit ausgeschlossen. Von den drei übrigen (nämlich III, IV u. VI) muss VI als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, da sie von der Brom- wie auch von der Wasserstoffaddition keine befriedigende Rechenschaft gibt.

Hexenylglycerin.

In dem vorstehenden Capitel ist dargelegt worden, dass durch Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$, abgesehen vom Capronaldehyd, ein zwischen 144° und 152° siedendes Gemenge von gesättigtem Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$ erhalten wird, welches nach Bromirung und Kochen mit Wasser, neben anderen bereits beschriebenen Producten, Hexenylglycerin liefert. Auch wurde dort schon hervorgehoben, dass die Reaction zwischen Wasser und dem Bromür $C_6H_{11}.OH.Br_2$ nicht bloss im Sinne der Glycerinbildung verläuft und dass aus diesem Grunde die Ausbeute an Glycerin beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurückbleibt.

Zur Gewinnung des Glycerins wird die viel Bromwasserstoff enthaltende wässerige Lösung desselben, die man nach dem obigen Verfahren erhält, von dem begleitenden Harz abfiltrirt, mit Bleioxyd gekocht und abgedampft, der wässerige Auszug filtrirt und wieder eingedampft, endlich der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug enthält ausser dem Glycerin immer noch etwas Bleioxyd und Bromblei; er wird abgedampft und nach Lösen des Rückstandes in Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird aufgekocht und zur Beseitigung von etwas Bromwasserstoff mit essigsaurem Silber versetzt, darauf nach Abfiltriren des Bromsilbers mit Schwefelwasserstoff wieder entsilbert. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade das Hexenylglycerin als eine sehr dicke bräunliche Flüssigkeit von bitterlich süssem Geschmack.

Statt das so erhaltene Glycerin durch Destillation im Vacuum vollständig zu reinigen, haben wir es vorgezogen, es zunächst zur Darstellung von reinem Triacetin zu benützen.

Zu diesem Zwecke wurde das Glycerin im Vacuum getrocknet und dann mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren durch 24 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt mit Wasser versetzt, schied ein schwereres Öl aus, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser, mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Vacuum destillirt wurde.

Das so bereitete Hexenyltriacetin ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und aromatischem bitterem Geschmack, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar. Seine Zusammensetzung entsprechend $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ ergibt sich aus den folgenden Analysen:

2·5958 Grm. Substanz wurden mit 150 ccm. titrirtem Barytwasser (fähig 3·25726 Grm. Essigsäure zu neutralisiren) in einem silbernen Kolben durch 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die von der Substanz bei der Verseifung abgegebene Menge Essigsäure wurde nun in doppelter Weise bestimmt, indem einerseits die Menge des frei gebliebenen, anderseits des an Essigsäure gebundenen Baryts ermittelt wurde. Zu diesem Zweck wurde Kohlensäure eingeleitet, die gelöste Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, der gefällte $BaCO_3$ abfiltrirt, gewaschen und gewogen = 2·3977 Grm. Dem entspricht 1·46053 Grm. Essigsäure. Demnach hat die Substanz 1·79673 Grm. Essigsäure an den Baryt abgegeben, das heisst 69·22 Procent Essigsäure geliefert.

Anderseits wurde in dem Filtrat vom $BaCO_3$ das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt. $BaSO_4$ = 3·4555 Grm. entsprechend 1·77966 Grm. Essigsäure. Daraus berechnet man, dass die Substanz 68·56 Procent Essigsäure abgegeben hat.

Aus der Formel des Triacetins berechnet man 69·23 Procent Essigsäure.

Die Verbrennung gab folgende Resultate:

0·21 Grm. Triacetin lieferten 0.4227 CO_2 und 0·1464 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$
C.....	54·90	55·38
H.....	7·74	7·69
O.....	—	36.93
		100·00

Der für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt des Hexenyltriacetins wurde an einem nicht calibrirten Thermometer unter 21 Mm. Druck bei 153°8—155°8, dagegen unter gewöhnlichem Druck (745·6 Mm.) bei circa 270° gefunden. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck ist jedoch von etwas Zersetzung begleitet, in Folge deren die erst übergehenden Tropfen einen stechend saueren Geruch und gelbliche Farbe zeigen, und bei wiederholten Destillationen ein immer erheblicherer Antheil unterhalb des richtigen Siedepunktes abdestillirt.

Durch Kochen mit Wasser wird das Triacetin nicht vollständig zerlegt. Selbst als es mit der 100-fachen Menge Wasser durch 48 Stunden am Rückflusskühler, oder in einem anderem Versuch durch 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wurde, war nur eine theilweise Zerlegung eingetreten, indem wohl Mon-acetin als Hauptproduct entstanden sein mochte.

Hexenylglycerin. Aus dem analysirten Triacetin wurde das Glycerin durch Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler dargestellt. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und dann mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen, wobei die Hauptmenge des Bariumacetates ungelöst blieb. Nach Verdampfen des alkoholischen Auszugs wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und das in der Lösung enthaltene Barium sorgfältig bis auf eine geringe Spur mittelst Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat liessen wir zur Vertreibung der Essigsäure erst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Ätzkali abdunsten, und wiederholten an dem Rückstande das Lösen und Abdunsten einige Male. Das zurückbleibende Glycerin wurde endlich bei auf 53 Mm. verringertem Druck aus dem Ölbade abdestillirt und ging zwischen 170° und 176° (corr.) über. Nur ein geringer bräunlicher Destillationsrückstand blieb zurück.

Da das destillirte Glycerin sich in Wasser nicht vollständig klar löste, so schüttelten wir die wässerige Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. In der That hinterliess der erste Waschäther beim Verdunsten einen sehr geringen, dicklichen, schwach bräunlichen Rückstand, der sich mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischte, also jedenfalls eine Verunreinigung des Glycerins darstellte. Die späteren ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nichts mehr.

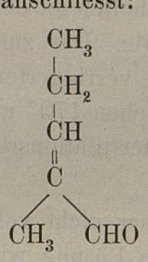
Die mit Äther gewaschene, nunmehr völlig klare Glycerinlösung wurde im Vacuum abgedunstet und hinterliess das Glycerin als eine sehr dicke farblose Flüssigkeit, die behufs Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei zeigte es sich, dass das Hexenylglycerin, wenn auch nur sehr wenig, doch in merklicher Weise im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so dass ein völlig constantes Gewicht beim

Trocknen im Vacuum nicht erreicht werden konnte. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$.

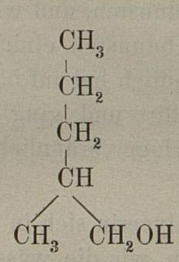
0·1983 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3884 Grm. CO_2 und 0.1889 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(OH)_3$
C.....	53·42	53.73
H.....	10·58	10·45
O.....	—	35·82
		100·00

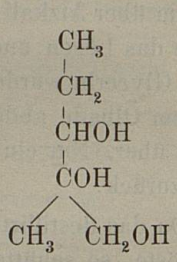
Bemerkenswerth ist der niedrige Siedepunkt dieses Glycerins, der wohl auf den Umstand, dass dasselbe eine tertiäre Alkoholkette enthält, zurückzuführen ist. Soweit man aus seiner Bildungsweise einen Schluss ziehen kann, kommt ihm die folgende rationelle Formel zu, die sich an die für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und für den daraus abgeleiteten Hexylalkohol festgestellten anschliesst:



Methyläthylacroleïn



Hexylalkohol (Methylpropyläthol)



Hexenylglycerin (Methyläthylglycerin)

Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, liefert das Glycerin ein Hexyljodür, das nach Waschen und Trocknen bei 154°—160° (uncorr.) destillirte, dessen Constitution wir aber vorläufig nicht ermittelt haben.

Wir haben auch den Versuch gemacht, statt das bei der Reduction erhaltene Alkoholgemenge direct zu bromiren und in Glycerin und Hexylalkohol überzuführen, vielmehr dasselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, nachfolgende Bromaddition und Digestion mit Silberacetat in ein Gemenge von Hexenyltriacetin und Hexylacetat umzuwandeln. Die Hoffnung, die wir daran knüpften, auf diese Weise eine bessere Ausbeute

an Glycerin zu erhalten, hat sich jedoch nicht realisirt und unterlassen wir daher die Darlegung der einschlägigen Versuche.

Oxydation des Methyläthylacroleïns.

Die Oxydation ist ein ziemlich complicirter Process, den zu entwirren uns erst durch eine lange Reihe von unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen gelungen ist. Gleichviel welches Verfahren man bei der Oxydation in Anwendung bringt, stets erhält man Gemenge von Säuren, die erst getrennt werden müssen, ehe man aus den Analysen oder den Analysen ihrer Salze irgend welche Schlüsse auf ihre Natur ziehen kann. Nur handelte es sich darum, diese Trennung von nach unbekannten Substanzen in solcher Weise durchzuführen, dass jede Gefahr von Zersetzung ausgeschlossen ist, und sich durch Controlversuche zu überzeugen, dass dies gelungen ist.

Für die Darlegung dürfte es genügen, den Gang der Untersuchung anzugeben, den wir bei unseren letzten Oxydationsoperationen einerseits mit Chromsäuremischung, anderseits mit Anwendung von freiem Sauerstoff eingeschlagen haben, und als allgemeines Ergebniss voranzustellen, dass in diesen beiden Fällen und drittens, wenn man Silberoxyd mit Wasser als oxydirendes Agens benützt, qualitativ durchaus dieselben Oxydationsproducte erhalten werden. Am empfehlenswerthesten ist die Oxydation mit freiem Sauerstoff, sowohl wenn es sich darum handelt, sämmtliche Oxydationsproducte kennen zu lernen, als auch für den Zweck zwei interessante neue Säuren (eine in Wasser wenig lösliche, schwer flüchtige, und eine leicht lösliche fixe Säure), die dabei auftreten, darzustellen.

Oxydation mit Chromsäuremischung.

Die anzuwendenden Mengen sind entsprechend dem Verhältniss von 4 O auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ zu wählen, da wir uns durch Versuche überzeugt haben, dass bei Anwendung geringerer Mengen des oxydirenden Agens nicht etwa andere minder oxydirte Producte entstehen, sondern der Process in ganz gleicher Weise verläuft, ein Theil aber des Methyläthylacroleïns der Oxydation

entgeht. Im Folgenden der Bericht über die letzte von uns durchgeführte Operation:

6·1 Grm. Methyläthylacroleïn
24·4 „ Kaliumbichromat
32·5 „ Schwefelsäure
280·6 „ Wasser

wurden in einer Flasche mit eingeschliffenen Glasstöpsel bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweisem Umschütteln durch einen Monat sich selbst überlassen. Beim Zusammenbringen des Aldehyds mit der Chromsäuremischung tritt sehr merkliche Temperaturerhöhung ein, die aber bald wieder verschwindet. Der Oxydationsprocess ist von einer geringen, äusserst langsamen Kohlensäureentwicklung begleitet, daher es gut ist, den Stöpsel zeitweilig zu lüften. Die Kohlensäure wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen.

Nach Ablauf eines Monats war das aufschwimmende Öl ($C_6H_{10}O$) verschwunden und die wässerige Flüssigkeit hatte eine rein grüne Farbe angenommen; auch hatten sich Chromalaunkrystalle darin ausgeschieden. Die Lösung wurde nun 24mal successive mit Äther ausgeschüttelt und das ausgezogene Product das nach Abdestilliren des Äthers einen eigenthümlichen scharfen saueren Geruch besass, mit Wasser versetzt. Der grösste Theil löste sich auf und nur eine kleine Menge öliger Flüssigkeit blieb zurück, die dem Geruch nach offenbar etwas Methyläthylacroleïn, das der Oxydation entgangen war, beigemengt enthielt. Um auch dies letztere noch weiter zu oxydiren, wurde das Öl durch längere Zeit in einem offenen Rohr der Einwirkung der Luft überlassen, bis der scharfe Geruch verschwunden war. Das dicklich gewordene Öl mit Wasser übergossen, war etwas schwerer als dieses, theilte ihm sauere Reaction mit, war aber nur wenig darin löslich; in Barytwasser dagegen löste es sich vollständig auf. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Verdunsten im Vacuum, wurde ein in Warzen krystallisirtes Bariumsalz gewonnen, das bei Behandlung mit Schwefelsäure unter Verbreitung eines aromatischen, von dem der niederen fetten Säuren völlig verschiedenen, Geruches eine ölige Säure abschied. Beim Erhitzen des im Vacuum getrockneten

Salzes auf 100° trat zwar nur ein geringer Gewichtsverlust ein, doch schien eine theilweise Zersetzung dabei stattzufinden, denn das Salz färbte sich gelblich, wurde dann von Wasser kaum benetzt und löste sich nur sehr langsam und unvollständig darin auf.

0·1935 Grm. des im Vacuum getrockneten Bariumsalzes, im Tiegel in $BaSO_4$ übergeführt, lieferten 0·1245 Grm. $BaSO_4$, enthalten also 37·83 Procent Barium.

Dieser Bariumgehalt entspricht einem Salz $Ba(C_6H_9O_2)_2$, welches 37·74 Procent Barium enthält. Weitere Belege dafür, dass durch Oxydation des Aldehydes $C_6H_{10}O$ eine ölige einbasische Säure $C_6H_{10}O_2$ entsteht, werden später bei der Oxydation mittelst freien Sauerstoffs beigebracht und auch die Eigenschaften der Säure beschrieben werden. Einstweilen darf wohl als feststehend gelten, dass dieser Körper auch bei Oxydation mittelst Chromsäuremischung gebildet wird. Wir haben sein Auftreten bei allen unseren Chromsäureoxydationen beobachtet.

Es blieben nun noch einerseits der in Wasser lösliche Theil des mittelst Äther ausgezogenen Productes — anderseits die grüne wässerige Lösung nach der Ausschüttlung mit Äther zu untersuchen übrig.

Die von der öligen Säure abfiltrirte wässerige Lösung des Ätherproductes wurde über Kalk und Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt und bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen, wobei die Schwefelsäure sich stark bräunte. Das Wasser und die flüchtigen Säuren wurden unter diesen Umständen allmählig von der Schwefelsäure und dem Kalk aufgenommen und es hinterblieb als Verdunstungsrückstand eine dicke gelbgrüne Flüssigkeit, in der nach längerem Stehen vereinzelte kleine doch sehr deutliche Krystallnadeln beobachtet werden konnten. Bei Wasserzusatz verschwanden die Krystalle sofort und der ganze Rückstand löste sich bis auf sehr wenig einer öligen Flüssigkeit auf, von der abfiltrirt wurde. Das wässerige Filtrat wurde abermals über demselben Kalk und derselben Schwefelsäure wie früher der Verdunstung überlassen, um die etwa noch anhängenden flüchtigen Säuren möglichst vollständig zu beseitigen, und der dickliche Verdunstungsrückstand, in dem diesmal keine Krystalle bemerkt werden konnten, wieder in

Wasser gelöst. Die stark saure Lösung wurde durch Behandlung mit Kalk, mit Kohlensäure und darauf folgendes Verdunsten im Vacuum in ein Calciumsalz verwandelt, dass jedoch nur als amorphe, firnissartige, nach dem Trocknen spröde Masse von gelblicher Farbe erhalten wurde.

0·1758 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, mit Oxalsäure ausgefällt, lieferten nach heftigem Glühen des Niederschlages vor dem Gebläse 0·0299 Grm. CaO. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 12·15 Procent Ca.

Daraus folgt, dass bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Säure entsteht, die leicht amorphe Salze liefert (wir haben auch ein dem obigen Calciumsalz ganz ähnliches Bariumsalz erhalten), die wir gelegentlich der Oxydation mit freiem Sauerstoff näher beschreiben werden und für welche wir die Formel $C_6H_{12}O_4$ gefunden haben. Ihr Calciumsalz $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$ enthält 11·98 Procent Ca, was mit der obigen Calciumbestimmung übereinstimmt.

Die von der eben besprochenen fixen Säure durch Verdunstung getrennten flüchtigen Säuren, sofern solche in dem mittelst Äther ausgezogenen Product enthalten waren, mussten sich nach dem beschriebenen Gang der Untersuchung in dem Kalk und der Schwefelsäure finden, über welchen die Verdunstung der wässerigen Lösung des Ätherproductes vorgenommen worden war. Zur Gewinnung dieser Säuren wurde der Kalk mit Wasser ausgezogen, dem wässerigen Auszug die Schwefelsäure zugefügt, abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen und wieder abdestillirt u. s. f. Die im Destillat erhaltenen Säuren wurden durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalze verwandelt. Dabei wurde mittelst vorgeschlagenen Barytwassers eine ziemlich lang anhaltende Entwicklung von Kohlensäure nachgewiesen, die offenbar von zerstörter Ameisensäure herstammt. Die Silbersalze liessen wir successive in 8 Fractionen stets von heiss auf kalt auskrystallisiren. Dieselben zeigten ein unter einander ziemlich gleichartiges, von dem des essigsauren Silbers sehr verschiedenes Aussehen, nämlich kleine kugelige Krystallwarzen, wie man sie namentlich bei unreinem, propionsaurem Silber oft beobachtet. Die mit den im Vacuum getrockneten Salzen vorgenommenen Silberbestimmungen ergaben:

Fraction I (schwerlöslichste Fraction) 0·292 Grm. lieferten 0·1772 Grm. Ag das ist 60·68 Procent Silber.

Fraction VIII (leichtlöslichste Fraction) 0·3364 Grm. lieferten 0·212 Grm., das ist 63.02 Procent Silber.

Der noch vorhandene Rest der Fract. I (circa 2 Grm.) wurde zur weiteren Reinigung noch dreimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, indem immer die Mutterlauge beseitigt und die Krystalle neuerdings gelöst wurden. Die zuletzt erhaltenen Krystalle stellten also den schwerstlöslichen Theil der Fract. I dar; es waren zu Büscheln vereinigte feine Nädelchen.

0·2396 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0·1433 Grm. das ist 59·81 Procent Silber.

0·1712 Grm. desselben Salzes lieferten 0·1022 Grm., das ist 59·70 Procent Silber.

Damit ist die Gegenwart der Propionsäure mit Sicherheit bewiesen, denn die Theorie verlangt für Silberpropionat 59.67 Procent Silber, und der Beweis ist um so sicherer, als bei vollständiger Abwesenheit einer höheren fetten Säure (Buttersäure etc.) die Möglichkeit einer bloss zufälligen Übereinstimmung hier ausgeschlossen ist.

Die Analyse der Silbersalzfraction VIII deutet mit ziemlicher Bestimmtheit auf Essigsäure hin. Essigsaures Silber verlangt 64.67 Procent Ag.

Unter den drei flüchtigen fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure), die im ätherischen Auszug gefunden wurden, ist die Propionsäure an Menge vorwiegend.

Es blieb noch die chromhaltige, wässerige, grüne Lösung zu untersuchen, die 24 Mal mit Äther ausgeschüttelt worden war, und die noch Oxydationsproducte, welche schwerer in Äther als in Wasser löslich sind, enthalten konnte. Insbesondere durfte man erwarten, noch flüchtige fette Säuren darin anzutreffen.

Die grüne Lösung wurde bis nahe zur Trockne abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen, wieder abdestillirt u. s. f. Das saure Destillat wurde durch fractionirte Sättigung mit Soda und Abdestilliren (wobei auf den Rückstand immer noch vier Mal Wasser aufgegossen und abdestillirt wurde) in 9 Fractionen

gespalten, von denen die ersten zwei (also die relativ stärksten Säuren enthaltenden) Fractionen grösser waren als die folgenden.

Natriumsalzfraction I, 0·2951 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·2979 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 32·7 Procent Na.

Diese Fraction besteht offenbar vorwiegend aus ameisensaurem Natrium, für das sich 33·82 Procent Na berechnen, gemischt mit etwas essigsaurem Salz.

(Wir schliessen als weiteren Beleg hier die etwas besser stimmende Analyse eines auf ganz analoge Weise erhaltenen Natriumsalzes aus einer anderen Chromsäureoxydation an:

Fraction I, 0·5399 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·5575 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 33·45 Procent Na.)

Natriumsalzfraction III, 0·2426 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·2141 Grm. Na_2SO_4 enthalten also 28·59 Procent Na.

Für essigsaures Natrium berechnen sich 28·05 Procent Na.

Fraction V, 0·24 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0·2039 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 27·52 Procent Na.

Fraction VIII, 0·2323 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0·183 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 25·52 Procent Na.

Fraction IX, 0·1655 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·1259 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 24·64 Procent Na.

Die letzte Fraction, welche die relativ schwächste Säure enthalten muss, besteht schon hauptsächlich aus propionsaurem Natrium, das 23·96 Procent Na verlangt.

Aus vorstehenden Analysen kann mit Sicherheit auf Ameisensäure, deren Gegenwart auch durch qualitative Reactionen bestätigt wurde, und auf Propionsäure geschlossen werden. Dagegen ist trotz der annähernden Übereinstimmung mit essigsaurem Natrium, welche die Analysen der Fractionen III und V ergeben haben (am genauesten würde ohne Zweifel Fraction IV stimmen) ein zuverlässiger Schluss auf Essigsäure nicht möglich, da ein Gemenge von ameisensauren und propionsauren Salz dieselben Analysenresultate geben könnte. Um in dieser Beziehung Sicherheit zu erlangen, wurde aus den vereinigten Salzfractionen II und IV durch Destillation mit Phosphorsäure und darauf folgende viermalige Destillation des Rückstandes mit Wasser die Säure frei gemacht und durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalz verwandelt. Nach Zerstörung der Ameisensäure musste nun entweder Essigsäure oder Propionsäure in Form von Silbersalz erhalten

werden. Wir liessen das Silbersalz in zwei Fractionen krystallisiren. In dem unlöslichen Rückstand fanden wir neben überschüssigem Silberoxyd reichliche Mengen reducirten Silbers (Beleg für die frühere Gegenwart der Ameisensäure).

Silbersalzfraction I, Schöne Nadeln. 0·4183 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·2688 Grm., das ist 64·26 Procent Silber.

Fraction II zeigte gleiches Aussehen wie I. 0·3048 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·1958 Grm., das ist 64·24 Procent Silber.

Essigsaures Silber enthält 64·67 Procent Silber.

Damit ist der Beweis erbracht, das das saure Destillat aus der grünen Chromlösung neben Ameisensäure und Propionsäure auch Essigsäure enthält. Es wurden also hier dieselben drei flüchtigen Säuren gefunden, die auch in dem ätherischen Auszug oben nachgewiesen worden sind, nur war dort die Propionsäure an Menge vorherrschend, während sie hier gegenüber der Ameisensäure und Essigsäure zurücktrat. Beide Untersuchungen dienen sich gegenseitig zur Bestätigung.

In dem nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren zurückgebliebenen chromsulfatreichen Rückstand waren keine organischen Oxydationsproducte, ausser in Spuren, mehr aufzufinden.

Die Resultate der mittelst Chromsäuremischung durchgeführten Oxydation lassen sich wie folgt zusammenfassen. Es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, eine ölige Säure, die ein krystallinisches Bariumsalz liefert, dessen Metallgehalt für die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ der Säure stimmt, endlich eine fixe, in Wasser lösliche Säure, für welche sich aus der Calciumbestimmung des amorphen Calciumsalzes, das sie liefert, die Formel $C_6 H_{12} O$ mit Wahrscheinlichkeit ergiebt.

Bei der Oxydation werden circa 4 O auf 1 Mol. $C_6 H_{10} O$ consumirt. Hauptproducte der Menge nach sind die drei flüchtigen fetten Säuren, die wie es scheint in äqnivalenten Mengen auftreten, während die ölige Säure, die fixe Säure und Kohlensäure zwar auch wesentliche, nie fehlende Producte der Oxydation sind, aber in geringerer Menge entstehen. Manchmal haben wir auch das Auftreten eines festen, weissen, unlöslichen, mit

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. V.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

So zahlreich die Methoden auch sind, die zur Trennung der Metalle Kobalt und Nickel vorgeschlagen wurden, so besitzen wir doch keine einzige, welche uns gestatten würde, nicht nur kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, sondern auch umgekehrt Spuren von Kobalt neben Nickel nachzuweisen. So ist bekanntlich die Trennung mit salpetrigsaurem Kali nur dann besonders empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel zugegen ist; im umgekehrten Falle ist diese Methode weniger am Platze, dagegen die Liebig'sche Trennung mit Cyankalium die einzig zuverlässige. Ein Nachtheil vieler Methoden ist ferner, dass sie entweder zu zeitraubend oder schwierig auszuführen sind und daher nur in erfahrenen Händen brauchbare Resultate geben.

Seit längerer Zeit bin ich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und schnell auszuführen ist und dabei eine möglichst vollständige Trennung der beiden Metalle gestattet.

Die meisten Trennungsmethoden des Kobalts vom Nickel beruhen auf der Eigenschaft des ersteren Metalles Oxydsalze zu geben, während diese Fähigkeit dem Nickel abgeht; unter diesen Oxydsalzen haben die ammoniakalischen Kobaltverbindungen schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gezogen. Im Jahre 1866 veröffentlichte Terreil[1] eine Methode zur Trennung des Kobalts vom Nickel, welche auf der

[1] Compt. rend. LXII. 139.

Bildung des Purpureo-Kobaltchlorids beruhte. Er versetzte eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit Kaliumpermanganat, kochte, wobei das Kobalt in Roseokobaltchlorid übergeführt wurde, und übersättigte die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das in letzterer schwer lösliche Purpureokobaltchlorid niederfiel. Statt des übermangansauren Kali empfahl er zur Oxydation auch unterchlorigsaures Natron, doch hat er, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, letzteres Oxydationsmittel nicht bei der Trennung des Nickels vom Kobalt, sondern hauptsächlich zur Trennung des Mangans vom Nickel angewandt. Diese obige Methode von Terreil ist jedoch nach C. D. Braun's [1] Untersuchungen sehr ungenau und zur quantitativen Trennung des Kobalts und Nickels durchaus ungeeignet, indem die Oxydation des Kobalts nur langsam erfolgt (Braun wandte, wie Terreil, als Oxydationsmittel nur Kaliumpermanganat an) und selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige ist; ferner ist das gebildete Purpureokobaltchlorid in Salzsäure nicht absolut unlöslich.

In der That dürfte es kaum gelingen, auf die Schwerlöslichkeit einer Kobaltammoniumverbindung eine Trennungsmethode zu gründen; das Luteokobaltpyrophosphat und das Luteokobaltjodidsulfat sind wohl unter diesen Verbindungen die am wenigsten in Wasser und verdünntem Ammoniak löslichen, und doch ist deren Löslichkeit noch immer viel zu gross.

Oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen zeigen aber zu Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als ammoniakalische Nickellösungen. Letztere geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge schon in der Kälte einen Niederschlag von Oxydulhydrat, während vollständig oxydirte Kobaltlösungen unter denselben Umständen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge in der Kälte und selbst in gelinder Wärme vollkommen klar bleiben.

Auf dieses Verhalten stützte Delvaux [2] seine Trennungsmethode; er oxydirt, wie Terreil, mit übermangansaurem Kali in ammoniakalischer Lösung und fällt, ohne vom Manganhyper-

[1] Z. f. a. Ch. V. 1866. 114.

[2] Compt. rend. 92. 723. Z. f. a. Ch. 21. 111.

oxydhydrat abzufiltriren, mit Kalilauge; den Niederschlag, der aus Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und etwas Kobaltoxydul besteht, löst er in concentrirter Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und behandelt sie abermals mit Kaliumpermanganat, setzt hierauf Kalilauge zu und filtrirt ab. Der Niederschlag soll nun nur aus Manganhyperoxyd und Nickeloxydul bestehen, welche nach einer der bereits bekannten Methoden weiter getrennt werden können.

Ich habe, noch bevor Delvaux seine Methode veröffentlicht hatte, ebenfalls Versuche angestellt, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung und Fällung mit Kalilauge eine Trennung des Nickels und Kobalts zu bewerkstelligen, doch waren die Resultate nicht befriedigend. Ich verfuhr folgendermassen: die mit Salmiak versetzten Metalllösungen wurden mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und während des Kochens mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Manganniederschlag nach dem Absetzen desselben stark violetroth gefärbt war, sodann wurde nach Zusatz von etwas Ammoniak aufgekocht, um das überschüssige Permanganat zu zerstören, heiss filtrirt und der Niederschlag mit heissem, Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat war durch das gebildete Purpureokobaltchlorid roth gefärbt und gab, nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge einen apfelgrünen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen sich als frei von Kobalt erwies. Bei der Prüfung des Manganniederschlages fand ich jedoch, dass derselbe sehr beträchtliche Mengen von Kobalt und auch Nickel enthielt; das Kobalt war in demselben als Ammoniumverbindung enthalten, denn nach dem Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser und Auflösen desselben in heisser Salzsäure entstand beim Erkalten ein Niederschlag, der aus Purpureo- und Luteokobaltchlorid bestand. Diese Eigenschaft des Manganhyperoxydhydrates, nicht nur Oxyde, sondern auch Salze mit niederzureissen, veranlasste mich, auf die Anwendung des Kaliumpermanganates zu verzichten und macht es sehr wahrscheinlich, dass auch nach Delvaux's Verfahren nicht nur keine quantitative, sondern nicht einmal eine qualitative Trennung von Kobalt und Nickel möglich sein dürfte, abgesehen

davon, dass durch die Auflösung des Manganniederschlages in Salzsäure und nochmalige Behandlung der Lösung mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge eine sehr grosse Menge eines voluminösen, manganreichen Niederschlages entsteht, welcher sich absolut nicht vollständig auswaschen lässt.

Es ist ferner noch ein anderer Umstand zu beachten: die mit Kaliumpermanganat behandelte Flüssigkeit enthält das Kobalt in Form einer Kobaltammoniumverbindung. Da nun zur Fällung des Nickels Kalilauge zugesetzt wird und sämmtliche Kobaltammoniumverbindungen durch Alkalien mehr oder weniger leicht Zersetzung erleiden, so ist es durchaus nicht gleichgiltig, welche Ammoniumverbindung des Kobalts sich bildet. Während Hexaminverbindungen auf Zusatz von Kalilauge nahezu sofort einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat geben, Octaminsalze jedoch erst nach längerer Zeit, werden Decaminsalze in der Kälte und in verdünnter Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen nicht zersetzt; die grösste Beständigkeit aber zeigen die Luteosalze, da diese in mit Natron- oder Kalilauge versetzter Lösung selbst gelinde erwärmt werden können, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden. Man muss daher, will man Kobalt und Nickel aus einer oxydirten ammoniakalischen Lösung mit Kalilauge trennen darauf achten, dass das Kobalt in ein Luteosalz übergeführt wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nun bildet sich stets fast nur Purpureosalz und nur bei Gegenwart von viel Salmiak und Ammoniak etwas Luteosalz.

Ich habe desshalb versucht, als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden; eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Kobaltlösung gibt nämlich auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung (Chlorsilber in Ammoniak gelöst) bei gelindem Erwärmen sehr bald eine Lösung, die beinahe kein Purpureosalz, sondern fast nur Luteokobaltchlorid enthält, während gleichzeitig metallisches Silber als feines weisses Pulver, zum Theil auch als Spiegel sich absetzt. Dieses Verhalten habe ich öfters schon angewandt, um schnell grössere Mengen reinen Luteosalzes darzustellen. Da das Silber sich pulverförmig abscheidet, leicht auszuwaschen ist und sich fast nur Luteosalz bildet, versuchte ich diese Methode auch auf die qualitative Trennung des Kobalts und Nickels anzuwenden, doch waren

auch hier meine Versuche nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet; kleine Mengen von Kobaltsalz, zumal in verdünnter Lösung, werden durch ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam oxydirt und ist die Oxydation selbst nach mehrtägiger Einwirkung keine vollständige.

Ein vortreffliches Oxydationsmittel fand ich dagegen im unterchlorigsauren Natron. Wird eine ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobaltlösung mit letzterem Reagens versetzt, so erfolgt schon in der Kälte nach kurzer Zeit vollständige Oxydation, was man daran erkennt, dass die Lösung sich tief roth färbt und auf Zusatz von viel Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr niederfällt. Wird die Lösung gekocht, so geht die Oxydation noch schneller vor sich; nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelrothgelbe Farbe an und enthält nun das Kobalt hauptsächlich als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so bleibt die Flüssigkeit, falls sie nur Kobalt enthielt, selbst nach mehrtägigem Stehen klar, enthielt sie jedoch etwas Nickel, so scheidet sich dieses nach wenigen Minuten als Oxydulhydrat ab. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von Nickel in Kobaltsalzen nachweisen und umgekehrt kann man auch sehr geringe Mengen Kobalt neben Nickel auffinden. Die ammoniakalische Lösung der Nickelsalze zeigt nämlich eine rein blaue Färbung; sind jedoch gleichzeitig selbst sehr geringe Mengen Kobalt zugegen, so geben diese nach der Behandlung der Lösung mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte eine deutlich rothviolette Färbung; ist diese jedoch nicht recht zu erkennen und man filtrirt, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge, vom Nickeloxydulhydrat ab, so zeigt das Filtrat eine schwache, gelbe Färbung; bei sehr geringen Mengen von Kobalt ist das Filtrat farblos, es gibt aber beim Erwärmen mit ein wenig Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Ist das Filtrat stark roth gefärbt, so erhitzt man es zum Kochen, wobei die Kobaltammoniumverbindung unter Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat zerlegt wird. Da Nickeloxydulhydrat selbst bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge von verdünntem Ammoniak spurenweise gelöst wird, so hat man von Anfang an darauf zu achten, keinen zu grossen Überschuss von diesem

Reagens zuzusetzen, da man sonst bei der Fällung des Nickels mittelst Kalilauge die Flüssigkeit allzustark verdünnen müsste, was jedenfalls ein Übelstand wäre.

Ich habe in Folgendem einige Versuche ausgeführt, welche die Grenzen angeben sollen, bis zu welchen Nickel und Kobalt nach dieser Methode neben einander erkannt werden können; gleichzeitig habe ich auch vergleichende Versuche mit der Fischer'schen und der Liebig'schen Methode angestellt.

a) 1·55 Grm. wasserfreies Kobaltsulfat (aus Purpureokobaltchlorid dargestellt) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung, die ich mit ($Co._1$) bezeichnen will, wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt; diese zweite verdünntere Lösung bezeichne ich mit ($Co._2$).

100 CC. ($Co._1$) enthalten somit 1·55 Gr. $CoSO_4$ = 0·59 Gr. Co.

100 CC. ($Co._2$) enthalten somit 0·0155 Gr. $CoSO_4$ = 0·0059 Gr. Co

b) 4·372 Grm. Nickelkaliumsulfat ($NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung ($Ni._1$) wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt = ($Ni._2$).

100 CC. ($Ni._1$) enthalten somit 4·372 Gr. Nickelkaliumsulfat = 0·59 Gr. Ni.

100 CC. ($Ni._2$) enthalten somit 0·04372 Nickelkaliumsulfat = 0·0059 Gr. Ni.

c) 1 CC. ($Co._2$) Lösung = 0·000059 Gr. Co wurde mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt; nach einer halben Stunde zeigte sich eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden ein schwacher Niederschlag des Fischer'schen Salzes.

Mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron war in einem CC. ($Co._2$) das Kobalt an der Färbung der Flüssigkeit nicht erkennbar, wohl aber entstand mit Schwefelammonium nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag.

1 CC. der ($Co._2$) Lösung wurde mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand gab beim Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak und NaOCl eine deutlich roth gefärbte Lösung.

d) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co gaben mit KNO_2 nach einer Viertelstunde einen schwachen gelben Niederschlag. Dieselbe Menge mit Ammoniak und NaOCl behandelt, liess das Kobalt sofort an der Färbung erkennen.

e) 5 CC. ($Co._2$) = 0·000295 Gr. Kobalt und 5 CC. ($Ni._1$ = 0·0295 Gr. Nickel gaben nach Zusatz von KNO_2 und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung, erst nach 24stündigem Stehen entstand ein geringer gelber Niederschlag.

Wurde eine gleiche Menge Nickel und Kobaltlösung mit Ammoniak und NaOCl behandelt, so war das Kobalt schon in der Kälte an der Färbung der Flüssigkeit leicht erkennbar. Letztere wurde aufgekocht, sodann abgekühlt mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, nach dem Abfiltriren vom Nickeloxydulhydrat wurde das Filtrat mit etwas Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt; hiebei schied sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt ab, der mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengeschmolzen, die für Kobalt characteristische blaue Perle gab.

f) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co und
10 CC. ($Ni._1$) = 0·059 Gr. Ni wurden mit Salmiak, Ammoniak und NaOCl erwärmt; an der Farbe der Flüssigkeit war das Kobalt nicht erkennbar. Es wurde dieselbe auf das Vierfache ihres Volumens verdünnt und nach Zusatz von Kalilauge vom Nickeloxydulhydrat abfiltrirt; das Filtrat war deutlich rosa gefärbt und gab im Schwefelammonium eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages, der mit Phosphorsalz eine blaue Perle gab.

g) 2 CC. ($Co._2$) = 0·000118 Gr. Co und
20 CC. ($Ni._1$) = 0·118 Gr. Ni wurden genau so behandelt; ein Filtrat vom Nickelhydroxydul war das Kobalt schon an der Färbung der Flüssigkeit erkennbar.

h) 5 CC. (Ni_2) = 0·000295 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co wurden nach Zusatz von Salmiak, Ammoniak und NaOCl, erwärmt, die Flüssigkeit abgekühlt und nach dem Verdünnen auf das 4—5fache ihres Volumens, mit Kalilauge versetzt; schon nach weni-

gen Minuten war das Nickel als blassgrüner flockiger Niederschlag erkennbar.

i) 1 CC. ($Ni._2$) = 0·000059 Gr. Ni und
10 CC. ($Co._1$) = 0·059 Gr. Co wurden auf gleiche Weise behandelt; auch hier war das Nickel wie im vorhergehenden Versuch sehr bald zu erkennen.

Eine Lösung, die dieselbe Menge Kobalt und Nickel enthielt, wurde nach der Liebig'schen Methode mit Cyankalium und Bromwasser auf Nickel geprüft, doch zeigte die Flüssigkeit auch nach mehreren Stunden nicht die geringste Braunfärbung.

k) 1 CC. (Ni_2) = 0·000059 Gr. Nickel und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Grm. Kobalt wurden mit Cyankalium und Bromwasser behandelt; die Lösung färbte sich nur sehr schwach braun, ein Niederschlag entstand nicht.

l) 2 CC. ($Ni._2$) = 0·000118 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co ebenso behandelt, gaben eine deutliche Braunfärbung, erst nach 24stündigem Stehen bildete sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages.

m) 1 CC. (Ni_2) = 0·000059 Gr. Ni und
5 CC. ($Co._1$) = 0·0295 Gr. Co liessen nach der Methode mit Ammoniak und NaOCl das Nickel deutlich erkennen.

Nach diesen Versuchen prüfte ich von Trommsdorf bezogenes Nickel- und Kobaltnitrat auf deren Reinheit.

n) 2 Grm. Kobaltnitrat wurden mit Salmiak und Ammoniak erwärmt; nachdem von einer geringen Menge Eisenhydroxyd abfiltrirt worden war, wurde unterchlorigsaures Natron zugesetzt und einige Minuten gelinde erwärmt; sodann abgekühlt, die Flüssigkeit auf circa einen halben Liter verdünnt und mit Kalilauge versetzt; sofort bildete sich ein schwacher, flockiger, hellgrüner Niederschlag. In einer gleichen Menge Kobaltnitrat wurde das Nickel, durch Behandlung mit Cyankalium und Bromwasser ebenfalls mit Sicherheit erkannt.

o) 2 Gr. Nickelnitrat wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salmiak und Ammoniak versetzt und nach

Zusatz von unterchlorigsaurem Natron gelinde erwärmt; nach dem Abkühlen wurde auf 200—300 CC. verdünnt und vom Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat besass in dickeren Schichten eine deutlich orangerothe Färbung; schon hiedurch gab sich das Kobalt zu erkennen. Nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium wurde erwärmt und nach einigen Minuten abfiltrirt. Das abgeschiedene Schwefelkobalt diente zu verschiedenen Reactionen.

α) ein Theil wurde mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengeschmolzen, die Perle war intensiv blau;

β) der Rest wurde in wenig Königswasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt:

die eine Hälfte gab nach dem Behandeln mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron eine deutlich roth gefärbte Flüssigkeit,

die andere Hälfte gab auf Zusatz von Kaliumnitrit und Essigsäure schon nach 5 Minuten eine deutliche Färbung und nach 24stündigem Stehen einen schwachen gelben Niederschlag.

2 Grm. Nickelnitrat in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt, zeigten selbst nach mehrstündigem Stehen nicht die geringste Trübung, selbst nach 48stündigem Stehen war keine Spur eines Niederschlages zu bemerken.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass diese Methode in manchen Fällen eine grössere Genauigkeit zulässt als die Fischer'sche und die Liebig'sche und diesen gegenüber den Vorzug hat, leichter ausführbar zu sein und schneller zu einem Resultate zu führen.

Ich zweifle durchaus nicht, dass diese Methode, falls es sich um Trennung geringer Mengen Kobalt von Nickel handelt, auch quantitativ anwendbar sei; bei der Trennung von wenig Nickel neben viel Kobalt wird es jedenfalls nothwendig sein, um das Nickel ganz kobaltfrei zu erhalten, die Operation ein zweites Mal vorzunehmen. Untersuchungen hierüber möchte ich mir gerne vorbehalten.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

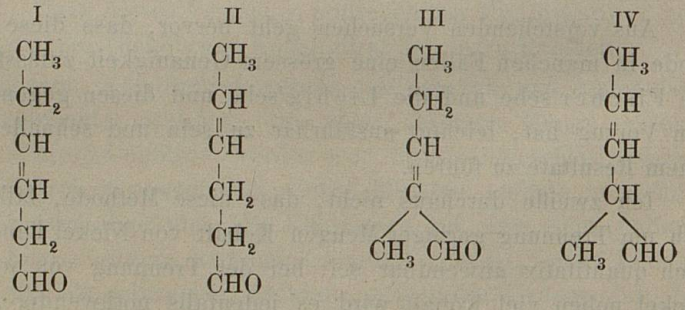
Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

II. Abhandlung.

Methyläthylacroleïn und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1883.)

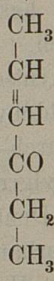
Wir haben in unserer I. Abhandlung[1] bereits erwähnt, dass wir durch Einwirkung von Salzlösungen auf Propionaldehyd ein Condensationsproduct erhalten haben, mit dessen eingehender Untersuchung wir seit 1877 beschäftigt sind.[2] Für die Art, wie zwei Moleküle Propionaldehyd unter Austritt von H_2O zu einem Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ zusammentreten können, bieten sich vielerlei Möglichkeiten dar, wie die folgenden Formeln zeigen:



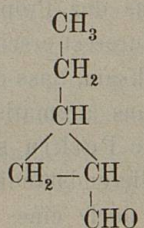
[1] Monatshefte f. Chemie (1880) p. 818. — Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 960.

[2] Vgl. vorl. Mittheilungen: Anzeiger d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (1877) p. 178, (1879) p. 86, ferner Berl. Ber. (1879) p. 570, (1880) p. 2032.

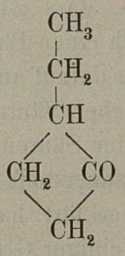
V



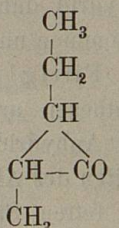
VI



VII



VIII



Unsere Untersuchung hat nun sowohl durch das Studium der Reductions- wie der Oxydationsproducte des $C_6H_{10}O$ mit Evidenz ergeben, dass die Condensation in der Weise erfolgt, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmoleküls mit dem Wasserstoff der CH_2-Gruppe des anderen Propionaldehydmoleküls als Wasser austritt.

Auf diese Weise entsteht ein Condensationsproduct von Aldehydnatur, das an einer Stelle des Moleküls eine doppelte Bindung enthält, daher wie ein ungesättigter Körper sich verhält und dem die obige Formel III zukömmt. Man kann es als Propionaldehyd betrachten, in dem αH_2 durch Propyliden $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{\|}{C}H$ ersetzt sind, oder was auf dasselbe hinausläuft als Acroleïn, in welchem ein α H durch CH_3 und ein β H durch C_2H_5 substituirt ist. Dem entsprechend kann es als Propylidenpropionaldehyd oder als Methyläthylacroleïn bezeichnet werden. Wir haben die letztere Bezeichnung gewählt, weil sie an das erste und am längsten bekannte Glied der ganzen Reihe erinnert.

Während wir mit dieser Untersuchung beschäftigt waren und auch das obige Resultat bezüglich der Art, wie die Condensation sich vollzieht, bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt hatten, erschien eine Reihe von Arbeiten, welche verwandte Gegenstände behandelten und für den Vorgang bei der Condensation zu analogen Resultaten wie die von uns erhaltenen führten.

So sprachen sich Gabriel und Michael [1] rücksichtlich der Condensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Propionsäure-

[1] Berl. Ber. (1878) p. 1013.

anhydrid dahin aus, dass αH_2 aus der Propionsäure herausgenommen und durch einen Phtalsäurerest ersetzt werden.

Fittig[1] machte darauf aufmerksam, dass die Perkin'schen Synthesen aromatischer Säuren (aus aromatischen Aldehyden und Anhydriden fetter Säuren), die Perkin selbst durch Eingreifen des Aldehydsauerstoffs in die endständige Methylgruppe der fetten Säuren erklärt hatte, noch eine andere Deutung zulassen und dass einiger Grund für die Annahme vorhanden sei, der Sauerstoff der aromatischen Aldehyde wirke auf αH_2 der fetten Säuren ein und veranlasse die Condensation an dieser Stelle. In demselben Sinne sprachen sich Baeyer und Jackson[2] bezüglich der Constitution der aus Bittermandelöl und Normalbuttersäure dargestellten Phenylangelicasäure aus.

Endlich unterzogen Conrad und Bischoff[3] im Anschluss an ihre schönen Arbeiten über Synthesen mittelst Malonsäureester auch die Perkin'schen Synthesen einer eingehenden Discussion und lieferten überzeugender als bis dahin geschehen war den Nachweis, dass die Condensation in der angeführten Weise und nicht in der Art wie sich Perkin dieselbe zuerst vorgestellt hatte, erfolgt. Auch standen sie nicht an, die Regel, die sich zunächst nur für die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Fettsäureanhydride ergeben hatte, auf andere Fälle zu übertragen und gaben nicht nur für die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Anhydride von fetten Säuren, sondern auch für die Condensation des Valeraldehyds zu $C_{10}H_{18}O$ und die Bildung der Furfurangelicasäure aus Furfurol und Normalbuttersäureanhydrid Erklärungen in diesem Sinne.

Ganz auf denselben Standpunkt wie Conrad und Bischoff haben sich neuerdings Claisen und Claparède[4] in ihren interessanten Arbeiten über Condensation von Aldehyden mit Ketonen etc. gestellt und für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung weitere Belege geliefert. Auch glaubt Claisen[5], dass

---

[1] Lieb. Ann. (1879) 195. p. 169.

[2] Berl. Ber. (1880) p. 116.

[3] Lieb. Ann. (1880). 204, p. 177.

[4] Claisen, Berl. Ber. (1881) p. 345 u. p. 2468. — Claisen u. Claparède Berl. Ber. (1881) p. 349, p. 2460 u. p. 2472.

[5] Berl. Ber. (1881) p. 2468, Anmerkung.

dieselbe Regel vielleicht für die Condensation von Aldehyden mit Aldehyden gilt, im Gegensatze zu J. G. Schmidt,[1] der die von ihm beobachtete Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd durch Einwirkung des Aldehydsauerstoffs von Furfurol auf die CH_3-gruppe des Propionaldehyds deutet. Er hält daher für das Condensationsproduct von den beiden Formeln $C_4H_3O \cdot CH = CH.CH_2.CH.O$ und $C_4H_3O.CH = C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH \cdot O\end{matrix}$ die erstere für wahrscheinlicher, während man die zweite anzunehmen hätte, wenn im Sinne der oben in ihrer historischen Entwicklung dargelegten Regel die Condensation stets an der CH_2- (eventuell CH_3-) gruppe erfolgt, die unmittelbar an eine CO-gruppe gebunden ist.

Unsere im Folgenden darzulegende Arbeit ist von den vorstehend besprochenen und gleichzeitig mit der unseren ausgeführten Arbeiten unabhängig und, wie der Leser entnehmen wird, auch unbeeinflusst durchgeführt worden; auch stützen wir uns ausschliesslich auf Thatsachen, die sich im Laufe der Untersuchung ergeben haben. Schon frühzeitig waren wir durch mit relativ kleinen Mengen ausgeführte Vorversuche zu dem damals für uns selbst überraschenden Schluss gekommen, dass die Condensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich in der Eingangs erwähnten Weise vollzieht. Es war uns aber daran gelegen den Vorgang bei der Condensation mit dem möglichst hohen Grad von Sicherheit aufzuklären und auch nach anderen Richtungen hin, in denen sich uns viele Schwierigkeiten entgegenstellten, die Arbeit vor ihrer Veröffentlichung zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen.

Gerade durch den Umstand, dass verschiedene Forscher unabhängig von einander und auf ganz verschiedenem Wege zu demselben Condensationsgesetz gelangt sind, dürfte die Glaubwürdigkeit desselben erheblich gewonnen haben. Auch ist unsere Arbeit umsomehr geeignet das Gesetz zu bestätigen und zu verallgemeinern, als wir ausser der Condensation des Propionaldehydes, auch die Condensation eines Gemenges von Propion-

[1] Berl. Ber. (1881) p. 574.

und Acet-aldehyd genau untersucht haben. Wir werden über die dabei erhaltenen Verbindungen in einer nächsten Abhandlung berichten, wollen aber mit Bezug auf das Condensationsgesetz schon hier anführen, dass bei diesem Vorgange der Wasserstoff der mit CO unmittelbar verbundenen CH_2-gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoff des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch Äthyliden ersetzt wird.

Die Condensation verläuft also beim Propionaldehyd einerseits, bei einem Gemenge von Acet- und Propionaldehyd anderseits in folgender Weise:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_2 \\ CH\,O \\ \hline CH_3.CH_2.CHO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_3.C.CHO \end{array} + H_2O$$

$$\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH\,O \\ \hline CH_3.CH_2.CHO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CH_3.C.CHO \end{array} + H_2O.$$

Die früher erwähnte Vermuthung Claisen's über Condensation von Aldehyden mit Aldehyden erhält dadurch volle Bestätigung und dürfte danach über den Vorgang bei der von Schmidt beobachteten Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd wohl kaum mehr ein Zweifel übrig bleiben.

Darstellung von Propionaldehyd.

Die zu unseren Versuchen erforderlichen ansehnlichen Mengen von Propionaldehyd wurden in folgender Weise dargestellt.

Je 100 Grm. Gährungspropylalkohol wurden in einem mit Eiswasser-Kühler verbundenen Kolben bis nahe zum Sieden erwärmt und dann durch einen mit Hahn versehenen Tropftrichter die zur Oxydation der halben Menge, d. i. von 50 Grm. Propylalkohol erforderliche Menge Chromsäuremischung (82 Grm. Kaliumbichromat und 109 Grm. Schwefelsäure mit so viel Wasser

um einen halben Liter zu geben[1]) allmälig eingetragen Die einfallenden Tropfen reagiren sehr schnell und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volum zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestilliren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht ganz verschwinden, wenn eben die letzten Tropfen Chromsäuremischung eingeflossen sind. Man setzt dann die Destillation noch fort und verarbeitet das zuerst Übergehende zusammen mit dem schon während der Oxydation erhaltenen Destillat auf Propionaldehyd und Wiedergewinnung von Propylalkohol.

Die später destillirende Partie wird zunächst mit kohlensaurem Baryt digerirt um die Propionsäure in Salz überzuführen und dann einer Reihe successiver Destillationen unterworfen, um den Propylalkohol, den man zuletzt durch Potasche abscheidet, aus der wässerigen Lösung zu gewinnen.

Aus dem früher erwähnten ersten Destillat wird durch wiederholte fractionirte Destillation der Propionaldehyd als flüchtigster Antheil ausgezogen und anderseits aus dem über 86° siedenden Theil durch Behandlung mit Potasche und Destillation der entwässerten alkoholischen Schicht der Propylalkohol zurückgewonnen, der leicht von etwas propionsaurem Propyl getrennt werden kann.

Die Ausbeute an Propionaldehyd, wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydirt oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, stellt sich auf 50—60 Procent (statt theoretisch 96·66 Procent) vom Alkohol.

Wir haben beobachtet, dass bei der Destillation unseres Propionaldehydes kleine Mengen stets noch unterhalb des richtigen Siedepunktes übergingen, und zweifeln nicht, dass dies von

---

1 Bei Bereitung der Chromsäuremischung von der angegebenen Concentration scheidet sich beim Erkalten ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Kali aus, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird. Da der Niederschlag etwas Chromsäure zurückhält, so enthielt die zur Oxydation verwendete Lösung factisch um ein Geringes weniger Chromsäure, als die obigen Zahlen angeben.

etwas Acetaldehyd herkömmt, der einer Verunreinigung des ursprünglichen Propylalkohols mit Äthylalkohol seine Entstehung verdankt.

Condensation des Propionaldehydes zu Methyläthylacroleïn.

Behufs Condensation wurde der Propionaldehyd mit seinem gleichen Volum Natriumacetatlösung[1] (à 46 Procent wasserhaltigem, das ist 27·7 Procent wasserfreiem Salz) in Glasröhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Nach 48stündigem Erhitzen schritt die Condensation, der man durch Beobachtung des Gesammtvolums und des Verhältnisses der beiden Schichten folgen konnte, nicht weiter vor, ja schien nicht weiter zuzunehmen, als einzelne Röhren durch weitere 24 Stunden auf 110° erhitzt wurden. Dabei hatte sich der Röhreninhalt kaum gefärbt. Er wurde im Wasserdampfstrom destillirt und dann das im Destillat erhaltene Öl der fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Folgende Mengen der einzelnen Producte wurden bei einer unserer Operationen aus 270 Grm. in Arbeit genommenen Propionaldehyds erhalten:

Unveränderter Propionaldehyd (zurückgewonnen) . .	25 Grm.
Fraction (135—140°)	155 „
Fraction (140—150°)	7 „
Mit Wasserdampf destillirtes, über 150° siedendes Öl	24 „
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	8 „

Wie man aus der Zusammenstellung sieht, ist die Menge höherer Condensationsproducte (über 140° siedend) nicht sehr bedeutend, und die Ausbeute an bei 135—140° siedendem Hauptproduct beträgt 155 Grm. aus 245 Grm. Propionaldehyd, das ist 63·3 Procent, während sich theoretisch, wenn die Reaction ausschliesslich nach der Gleichung

$$2\,C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O$$

verlaufen würde, 84·5 Procent berechnen.

---

[1] Statt Natriumacetat haben wir versuchsweise auch Zinkchlorid oder Seignettesalz in Lösung zur Anwendung gebracht. Die Wirkung ist ähnlich. Ersteres wirkt energischer, letzteres schwächer als Natriumacetat.

Aus den über 140° siedenden Fractionen des mit Wasserdampf destillirten Öles konnte kein Product von constantem Siedepunkt isolirt werden. Der Siedepunkt erhob sich bei der fractionirten Destillation bis gegen 270°. Während die unter 150° übergegangenen Fractionen in Natriumbisulfitlösung löslich waren, war dies bei den darauffolgenden von 150—200° übergehenden Fractionen nicht mehr der Fall.

Was die unter 135° siedenden Fractionen anlangt, so konnte ausser unverändertem Propionaldehyd noch die Gegenwart sehr kleiner Mengen eines bei circa 120° siedenden Körpers mit grosser Wahrscheinlichkeit constatirt werden. Die Analysen desselben entsprachen annähernd der Formel C_5H_8O und wir sind sehr geneigt zu glauben, dass in der That dieser Körper, den wir in einer späteren Abhandlung beschreiben werden, hier vorliegt und durch Condensation von Propionaldehyd mit Acetaldehyd, der in ihm als Verunreinigung in sehr kleiner Menge enthalten ist, gebildet wurde.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Natriumacetatlösung, die neben dem oben angeführten nicht flüchtigen Öl bei der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, noch einen löslichen Körper in kleiner Menge enthielt, der durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich additionel mit Brom zu verbinden. Eine ähnliche Beobachtung über Entstehung einer fixen, in Wasser löslichen, mit Brom verbindungsfähigen Substanz haben wir auch bei der Darstellung des Crotonaldehydes nach derselben Methode gemacht.

Das Hauptproduct der Operation findet sich, wie oben constatirt wurde, in dem bei 135—140° siedenden Theil des mit Wasserdampf abdestillirten Öles. Da es sehr leicht sich oxydirt und Säuren bildet, die sich durch blosse Destillation nicht vollständig daraus entfernen lassen, so ist es zweckmässig, es mit Wasser und Marmorstückchen gut durchzuschütteln, dann mit Chlorcalcium zu trocknen und einer sorgfältigen fractionirten Destillation in einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zu unterwerfen. Beim Trocknen mit Chlorcalcium wird die Substanz trüb und erst nach längerem Stehen klar. Eine andere Eigenthümlichkeit, die wir beobachtet haben, ist die, dass die frisch bereitete Substanz einen Stich ins Gelbliche zeigt, bei

längerem Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen aber von selbst farblos wird.

Die folgenden Analysen zeigen, dass die reine Substanz der Formel $C_6H_{10}O$ entspricht, offenbar also aus 2 C_3H_6O unter Wasserabspaltung hervorgegangen ist.

I. 0·11825 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·318 Grm. CO_2 und 0·10625 Grm. H_2O.

II. 0·3396 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben 0·9087 Grm. CO_2 und 0·3157 Grm. H_2O.

III. 0·4498 Grm. Substanz gaben 1·2052 Grm. CO_2 und 0·4145 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}O$
Kohlenstoff.....	73·34	72·98	73·07	73·47
Wasserstoff.....	9·98	10·33	10·24	10·20
Sauerstoff.....	—	—	—	16·33
				100.00

Das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$, das wir mit Rücksicht auf seine im Folgenden festgestellte Constitution als Methyläthylacroleïn bezeichnen, ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, ähnlich aber minder stechend als der von Crotonaldehyd, brennt mit russender Flamme und ist in Wasser nahezu unlöslich. Sein specifisches Gewicht wurde zu 0·8577 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden. Für den corrigirten Siedepunkt[1] ergab sich in zwei an verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen, einmal 136°7 bei auf 0° red. Bar. 741·3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°9), — das andere Mal 137°3 bei auf 0° red. Bar. 758·6 Mm. (dabei Fadencorrection 2°1), was befriedigend übereinstimmt.

---

[1] Unter corrigirtem Siedepunkt ist hier, wie im Folgenden, stets die Angabe eines calibrirten Thermometers verstanden, welche sowohl für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens, als auch aus der Calibrationstabelle und endlich für etwa nachträglich eingetretene Verschiebung der Fundamentalpunkte corrigirt worden ist. Für die Abweichung des Barometerstandes von 760 Mm. wurde keinerlei Correction angebracht, sondern der jeweilige Druck stets angegeben.

Beim Stehen an der Luft färbt sich das Methyläthylacroleïn allmälig gelb, nimmt eine dicklichere Consistenz an und zeigt einen veränderten Geruch. Da der Gedanke nahe lag, dass diese Veränderung durch Oxydation bedingt sei, liessen wir etwas davon über Quecksilber aufsteigen und Sauerstoff zutreten; es trat starke Absorption ein und es schied sich ein fester weisser Körper (wohl eine Quecksilberverbindung) an der Wand ab. Wir konnten leicht nachweisen, dass durch Wirkung des aufgenommenen Sauerstoffs Säuren entstanden waren, deren Bariumsalz sich als amorph erwies.

In Natriumbisulfitlösung löst sich das Methyläthylacroleïn unter Erwärmung vollständig auf. Ist die angewandte Bisulfitlösung concentrirt (etwa 1·33 specifisches Gewicht), so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallen; aus verdünnter Lösung scheiden sich keine Kystalle ab. Ähnlich wie wir beim Crotonaldehyd beobachtet haben, lässt sich auch dieser Aldehyd durch Sodalösung aus seiner Bisulfitverbindung nicht mehr abscheiden; dagegen scheint die Abscheidung durch Baryt zu gelingen.

Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von mit Eis gekühltem Methyläthylacroleïn unter Bräunung absorbirt und zwar genau im Verhältnisse von einem Molekül zu einem Molekül.

I. 1·03 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit HCl 1·47 Grm. (Die Theorie fordert für $C_6H_{10}O.HCl$ 1·414 Grm.)

II. 1·32 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas 1·78 Grm. während sich für Bildung einer Verbindung $C_6H_{10}O.HCl$ ein Gewicht von 1·812 Grm. berechnet.

Wir schliessen aus der Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen auf Entstehung einer additionellen Verbindung $C_6H_{10}O.HCl$, die jedoch ausnehmend zersetzlich ist. Schon beim Aufbewahren tritt Schwärzung ein und die Flüssigkeit, aus der früher durch CO_2 das freie HCl-gas verdrängt worden war, raucht dann wieder an der Luft. Auch durch Wasser wird die Verbindung unter Abspaltung von HCl allmälig zersetzt.

Lässt man Brom in Methyläthylacroleïn eintropfen, das durch Eiswasser gekühlt wird, so verschwinden die einfallenden Tropfen unter Zischen. Fährt man fort bis dauernde Bromfärbung

eintritt, so überzeugt man sich, dass gerade 2 Br für ein Molekül Aldehyd verbraucht werden.

I. 0·793 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 2·06 Grm., während sich für Überführung von $C_6H_{10}O$ in $C_6H_{10}O.Br_2$ 2·0877 Grm. berechnen.

II. 3·484 Grm. Substanz lieferten 8·824 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 9·172 Grm.)

III. 2·863 Grm. Substanz gaben 7·417 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 7·537 Grm.).

Die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ ist, nachdem sie mit verdünnter schwefliger Säure und reinem Wasser gewaschen worden ist, ein farbloses schweres Öl, das in Kältemischung nicht erstarrt, in Wasser fast unlöslich ist und einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Im trockenen Zustand aufbewahrt beginnt es bald von HBr zu rauchen, färbt sich braun und wird dicklich. Mit überschüssigem Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, erleidet es eine tiefgreifende Zersetzung, indem der grösste Theil des Broms als Bromwasserstoff austritt und dunkle harzartige Condensationsproducte entstehen. Auf eine wässerige Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkt es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend ein, indem zugleich Bromwasserstoff austritt.

Mit concentrirter Lösung (à 1·33 specifisches Gewicht) von Natriumbisulfit geschüttelt, löst sich die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ unter Erwärmung vollständig auf; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wurde mit Hilfe der Pumpe abgesaugt und etwas gewaschen, doch darf das Waschen nicht lang fortgesetzt werden, da leicht Zersetzung eintritt und schwere Öltröpfchen (wohl von $C_6H_{10}O.Br_2$) im Filtrate erscheinen.

Die Krystalle wurden dann noch zwischen Filterpapier vollständig abgepresst und kurze Zeit in den Exsiccator gestellt. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten, die mit der Formel $C_6H_{10}O.Br_2.SO_3HNa + 3\ H_2O$ übereinstimmen.

I. 0·549 Grm. Substanz nach Carius im zugeschmolzenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt, lieferten 0·46 Grm. AgBr, ferner 0·312 Grm. $BaSO_4$, endlich für die Natriumbestimmung 0.0935 Grm. Na_2SO_4.

II. 0·4825 Grm. Substanz in einem grossen Kupferschiffchen mit Kaliumbichromat und Bleichromat, ferner mit Anwendung von Bleisuperoxyd verbrannt gaben 0·305 Grm. CO_2 und 0·1715 Grm. H_2O.

III. 0·393 Grm. Substanz behufs Brombestimmung mit Kalk geglüht lieferten 0·353 Grm. AgBr.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}OBr_2.SO_3HNa+3H_2O$
Kohlenstoff	—	17·24	—	17·31
Wasserstoff	—	3·95	—	4·09
Brom	35·65[1]	—	38·22	38·46
Schwefel	7·80	—	—	7·69
Natrium	5·52	—	—	5·53
Sauerstoff	—	—	—	26·92
				100·00

Die Verbindung lässt sich durch einige Tage unverändert aufbewahren; im Laufe längerer Zeit tritt jedoch Zersetzung ein, das Krystallpulver fängt an zusammenzubacken und nach Schwefeldioxyd zu riechen.

Das Verhalten des Bromadditionsproductes $C_6H_{10}OBr_2$ lässt wohl keinen Zweifel, dass es als Aldehyd (Bibromcapronaldehyd) zu betrachten und aus $C_6H_{10}O$ durch Anlagerung von 2 Br an der Stelle der doppelten Bindung hervorgegangen ist.

Reduction des Methyläthylacroleïns.

Die Reduction hat uns anfangs Schwierigkeiten gemacht. Wir glaubten wenigstens eine dieser Schwierigkeiten, die nämlich in der Unlöslichkeit der Methyläthylacroleïns gelegen ist, durch den Kunstgriff beseitigen zu können, dass wir eine leichtlösliche Verbindung desselben der Wirkung des nascirenden Wasserstoffs darboten. Zu diesem Zwecke haben wir in einer Reihe von Versuchen die in Wasser gelöste Natriumbisulfitverbindung des genannten Aldehyds der Einwirkung von Natriumamalgam und

[1] Die oben angeführte Brombestimmung nach Carius ist offenbar unrichtig, da sie nicht nur mit der Formel, mit der alle übrigen Analysendaten übereinstimmen, nicht stimmt, sondern auch mit der jedenfalls zuverlässigeren Brombestimmung durch Glühen mit Kalk im Widerspruch steht. Die letztere Bestimmung steht mit der Formel in Einklang.

zugleich von Essigsäure, Schwefelsäure oder schwefliger Säure, — ferner von Zinkstaub, — endlich von Aluminiumamalgam unterworfen. Alle diese Versuche scheiterten jedoch an der grossen Stabilität der Bisulfitverbindung, die uns am Beginn der Untersuchung noch nicht bekannt war und führten, übereinstimmend, nur zur Gewinnung salzartiger Verbindungen nicht aber der gesuchten Alkohole.

Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyläthylacroleïn, das in concentrirter Essigsäure gelöst war, oder von Aluminiumamalgam auf eine Lösung desselben Körpers in 50procentigem Weingeist, gab uns nicht die gesuchten Alkohole, sondern höher siedende offenbar complicirtere Verbindungen, deren nähere Erforschung vorläufig ausser unserem Plane lag.

Dagegen gelang es uns, das angestrebte Ziel zu erreichen, indem wir eine Lösung von Methyläthylacroleïn in 50procentigem Weingeist der Einwirkung von Zinkdrehspänen und Schwefelsäure oder Salzsäure unterwarfen. Als zu denselben Resultaten führend aber noch zweckmässiger hat sich das Verfahren bewährt, das wir für die Reduction des Crotonaldehydes in Anwendung gebracht haben und das in der Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure besteht. Wir werden daher nur dieses letztere Verfahren in der Form, wie wir uns zuletzt desselben bedient haben, hier beschreiben.

Je 25 Grm. Methyläthylacroleïn wurden mit 65 Grm. feiner Eisenfeile und 320 Grm. 60procentiger Essigsäure in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche gebracht und unter zeitweisem Umschütteln durch vier Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Luftzutritt war in dieser Weise ausgeschlossen. Damit aber durch den Druck, der in der Flasche entsteht, der Stöpsel wohl für einen Augenblick gelüpft, nicht aber weggeschleudert werden könne, war ein Bügel aus Blech an der Flaschenmündung in der Weise befestigt, dass dem Stöpsel eine kleine Bewegung nach aufwärts gestattet war, er dann aber durch sein eigenes Gewicht augenblicklich wieder herabsank und die Flasche verschloss.

Nach vier Wochen wurde der Flascheninhalt, der einen grauweissen Brei darstellte mit Wasser verdünnt, wodurch das Ferroacetat in Lösung ging, und destillirt. Das aus zwei Schichten

bestehende Destillat wurde zur Beseitigung der Essigsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk versetzt, durch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen lassen, dann noch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und endlich mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde das Öl von der wässerigen Schicht getrennt und durch wiederholte Destillation der letzteren noch der darin gelöste Theil des Öles gewonnen. Das Öl selbst wurde, ohne es zuvor zu trocknen, durch Destillation in drei Hauptfractionen gespalten, deren Mengenverhältniss bei einer mit 155 Grm. $C_6H_{10}O$ in beschriebener Weise durchgeführten Reduction wir hier mittheilen, um einen Begriff von der Ausbeute zu geben. Es wurden erhalten

25 Grm. bis 144° übergegangenes Destillat,[1]

120 Grm. von 144° bis 160° übergegangene Fraction,

10 Grm. Destillationsrückstand bei 160°.

Nicht nur die erste, sondern auch die zweite Fraction wurden nun in der Absicht die Aldehyde (das ist unverändertes Methyläthylacroleïn und durch Reduction etwa daraus entstandenes Capronaldehyd) von dem alkoholartigen Reductionsproduct zu trennen, mit concentrirter Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt. Die zweite Fraction (144—160) nahm dabei nur wenig an Volum ab, die erste dagegen löste sich unter Erwärmung zum grössten Theile auf und lieferte alsbald einen Krystallbrei, der durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wurde. Aus den wässerigen Bisulfitschichten konnte nun der bei der Reduction entstandene Aldehyd, aus den öligen Schichten der zugehörige Alkohol oder vielmehr die Alkohole leicht gewonnen werden.

Capronaldehyd. Da wir bereits festgestellt hatten, dass die Bisulfitverbindung des Methyläthylacroleïns durch Sodalösung nicht zerlegt wird, so bot sich uns in diesem Verhalten ein Mittel dar, um einen eventuell bei der Reduction entstandenen

---

[1] In einzelnen Reductionsoperationen, namentlich solchen, die in kürzerer Zeit durchgeführt worden sind, haben wir den zwischen 125° und 144° übergegangenen Theil des Destillates, in dem das unveränderte Methyläthylacroleïn (das der Reduction entgangen ist) enthalten ist, einer neuerlichen Reduction mit Eisen und Essigsäure unterworfen. Ob dies im einzelnen Falle räthlich ist oder nicht, kann man aus der Grösse der Fraction (125—144°) entnehmen.

gesättigten Aldehyd (Capronaldehyd) vom Methyläthylacroleïn, das der Reduction entgangen ist, zu trennen. Wir versetzten daher die aus der I. wie die aus der II. Destillatsfraction erhaltene Bisulfitschichte mit kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction und destillirten ab. Aus der Bisulfitschicht der II. Fraction wurde auf diese Weise nur eine Spur eines nach $C_6H_{10}O$ riechenden Öles erhalten; also war überhaupt kein gesättigter Aldehyd in der von 144—160° destillirten Fraction enthalten gewesen, wohl aber ungesättigter Aldehyd, das heisst nicht reducirtes Methyläthylacroleïn, das in Form von Bisulfitverbindung in dem Rückstand der Destillation mit Soda aufgefunden werden konnte. Dasselbe gilt auch von dem analogen Destillationsrückstand aus der Bisulfitschicht der I. Fraction, nur wurde hier ausserdem auch ein Destillat erhalten, das aus einem Öl und einer wässerigen Schicht bestand; aus der letzteren konnte durch wiederholte Destillation noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden. Dies aus der I. Destillatsfraction durch Lösen in Bisulfit und Wiederabscheiden mittelst Soda gewonnene Öl war ohne Zweifel Capronaldehyd. Es ging schon bei der ersten Destillation nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vollständig innerhalb 5° über und zeigte nach Ausfractioniren sehr bald einen constanten Siedepunkt. Der corrigirte Siedepunkt wurde bei auf 0° red. Bar. 737 Mm. bei 116° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°8), liegt also 12° unter dem des normalen Capronaldehydes (127°9 bei 737·6 Mm.).

Dass Capronaldehyd bei der Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ auftritt, ist nicht überraschend, nachdem wir Butyraldehyd neben Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproduct des Crotonaldehydes beobachtet haben[1]. Vor allem wichtig schien uns nur Klarheit darüber zu gewinnen, welcher unter den isomeren Capronaldehyden hier vorliegt. Dazu konnte in erster Linie die genaue Bestimmung der Siedepunkte des Aldehydes und einiger seiner nächsten Derivate führen. Wir haben daher den oben erhaltenen Capronaldehyd successive in

---

[1] Monatshefte für Chemie (1880) p. 824.
Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 966.

Capronsäure und Capronsäureäther übergeführt und deren Siedepunkte ermittelt.

Zur Überführung in Capronsäure wurde der Capronaldehyd mit der berechneten Menge Kaliumbichromat in 8procentiger Lösung und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln in einer Flasche so lange stehen lassen (etwa drei Tage) bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Dann wurde noch Schwefelsäure zugesetzt, bis fast zur Trockne abdestillirt und das Destillat ohne Rücksicht auf das aufschwimmende Öl erst mit Soda übersättigt und dann nochmals der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurde auf Wasser schwimmend im Destillat ein neutrales Öl erhalten, von dem der grösste Theil bei circa 205° siedete und einen schwachen Geruch besass, während ein kleiner Theil, der einen viel stärkeren Geruch zeigte, schon bei niedrigerer Temperatur überging. Das hochsiedende Öl erwies sich als durch Natronlauge unangreifbar und entsprach der Zusammensetzung $(C_6H_{12}O)_n$. Wir haben diesen Körper vorläufig nicht näher untersucht.

Nach Abdestilliren des neutralen Öles wurde das Natriumsalz, welches die bei der Oxydation des Capronaldehydes entstandenen Säuren enthalten musste, mit Schwefelsäure zerlegt und destillirt. Im Destillat wurde die aufschwimmende ölige Schicht von der saueren wässerigen Schicht getrennt und nachgewiesen, dass die erstere aus reiner Capronsäure bestand, während die letztere, welche durch die Methode der fractionirten Sättigung und durch fractionirte Krystallisation der Salze untersucht wurde, auch lediglich nur Capronsäure in Lösung hielt, doch daneben auch sehr kleine Mengen von Essigsäure zu enthalten schien.

Der corrigirte Siedepunkt der Capronsäure wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 749·4 Mm. bei 194°1 gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5°1 ausmachte.

Die erhaltene Capronsäure führten wir durch Behandlung mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und dem gleichen Volum Alkohol in Capronsäureäther über. Der abdestillirte Äther wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Seine Zusammen-

setzung entsprach der Formel $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$, wie folgende Analyse zeigt:

0·2506 Grm. Substanz gaben 0·6097 Grm. CO_2 und 0·2546 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$
Kohlenstoff	66·35	66·67
Wasserstoff	11·29	11·11
Sauerstoff	—	22·22
		100·00

Der corrigirte Siedepunkt des Capronsäureäthers ergab sich zu 151°8 bei dem auf 0° red. Bar. 743·2 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 3°2). Für das specifische Gewicht wurde 0·8841 bei 0° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden.

Die Siedepunkte der aus dem Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäure, sowie ihres Äthers weichen nicht nur beträchtlich (ähnlich wie der des Aldehydes selbst) von den Siedepunkten der isomeren normalen Verbindungen ab, sondern stimmen sehr annähernd mit den Angaben überein, welche Saytzeff[1] für die Methylpropylessigsäure und deren Äther gemacht hat, so dass man die Identität dieser Verbindungen für äusserst wahrscheinlich halten darf. Um in dieser Beziehung noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir den analysirten reinen Capronsäureäther mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohre verseift und dadurch in capronsauren Kalk übergeführt, während der überschüssige Kalk mittelst Kohlensäure beseitigt wurde. Beim Verdunsten der Calciumsalzlösung im Vacuum über Schwefelsäure bildeten sich Häutchen an der Oberfläche und blieb eine scheinbar amorphe Masse zurück, die jedoch beim Stehen im befeuchteten Zustande, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe sich in ein Aggregat mikroskopischer Krystallnadeln und Prismen verwandelte.

Am besten gelingt die Krystallisation, wenn man einen Krystallsplitter des Salzes in die kalt gesättigte Lösung einträgt und diese dann der Verdunstung überlässt.

---

[1] Liebig's Annalen 193. p. 349.

Die Calciumsalzlösung zeigte folgende Reactionen: mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag, — mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag, — mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der mit überschüssigem Wasser gekocht sich ohne Reduction auflöste und beim Erkalten als baumwolleähnlicher Niederschlag (unter dem Mikroskop aus grossen feinen Nadeln zusammengesetzt) herausfiel, — mit Eisensesquichlorid einen fleischfarbigen Niederschlag, der beim Umschütteln zu einem dicken rothen Öl zusammenfloss, — mit Nickelsalz einen geringen hellgrünen Niederschlag, — mit Cobaltsalz einen geringen rosenrothen Niederschlag, — mit Quecksilberchlorid einen geringen gelblichweissen Niederschlag, — mit Zinkacetat einen weissen Niederschlag, der sich klebrig an die Wände absetzte.

Die Analysen des successive in zwei Fractionen auskrystallisirten Calciumsalzes gaben folgende Resultate, welche annähernd der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$ entsprechen.

0·3421 Grm. der zwischen Papier ausgepressten I. Fraction des Calciumcapronates gaben bei der Verbrennung, bei der das Platinschiffchen mit Substanz durch ein Platinblechrohr geschützt war[1], 0·4765 Grm. CO_2, 0·2714 Grm. H_2O und 0·0781 Grm. Asche. Beim heftigen Glühen gab die Asche noch 0·023 Grm. CO_2 ab, die zur obigen CO_2 hinzukommen, während 0·0551 Grm. CaO hinterblieben.

0·4136 Grm. der zwischen Papier ausgepressten II. Fraction desselben Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0971 Grm. H_2O, gaben dann bei 100° nichts weiter ab und lieferten bei heftigem Glühen 0·0661 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I. Fract.	II. Fract.	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2+5H_2O$
C	39·82	—	40·00
H	8·81	—	8·89
Ca	11·50	11·41	11·11
H_2O		23·48	25·00

[1] Bei Elementaranalysen, mit denen eine genaue Aschenbestimmung verbunden werden soll, benützen wir folgende Disposition, die sich als sehr zweckmässig bewährt hat. Nachdem das Platinschiffchen mit der Substanz in einem gut schliessenden Wägeröhrchen gewogen worden ist, wird es in ein aus einem Stück Platinblech geschweisstes Rohr eingesetzt, das etwas

Alkoholische Reductionsproducte. Es wurde schon oben angegeben, in welcher Weise wir nach der Reduction die Aldehyde, nämlich das unverändert gebliebene Methyläthylacroleïn und den Capronaldehyd, von den Reductionsproducten alkoholischer Natur, die lediglich in der von 144° bis 160° übergegangenen Fraction enthalten waren und das Hauptproduct der Reaction darstellten, getrennt haben. Das in Natriumbisulfit unlösliche Öl wurde zunächst mit Natronlauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, wodurch etwa neben Alkoholen darin enthaltene Essigäther verseift und in Alkohole übergeführt werden mussten, darauf mit Wasserdampf destillirt. Nur wenig eines dicken gelben Öles verblieb dabei im Rückstand, während der bei weitem grösste Theil mit den Wasserdämpfen überging und theils als aufschwimmende Schicht von dem wässerigen Destillat abgehoben, theils (der viel kleinere Theil) durch fortgesetzte Destillation aus der wässerigen Schicht, in der es gelöst war, ausgezogen werden konnte. Die ölige Flüssigkeit wurde durch Erhitzen im trockenen Luftstrom getrocknet und ging nun von 144—155°, ja der grösste Theil schon bis 152° vollständig über. Es bestand, wie eine eingehende Unter-

---

länger ist als das Schiffchen und das in das Verbrennungsrohr eingeschoben wird. Theils um das Platinblechrohr zu verstärken, theils um ein Ankleben desselben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhüten, sind an der unteren Seite desselben äusserlich drei Streifchen aus dickem Platinblech angeschweisst, die gewissermassen als Füsse dienen. Ausserdem ist das Rohr an der einen Mündung mit ein oder zwei angeschweissten soliden Handhaben versehen, welche ein bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahtes nach beendeter Verbrennung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trockenen Luftstrom vollständig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägeröhrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne eine Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und die Aschenbestimmung werthlos macht.

Bei den zahlreichen Calciumsalzanalysen, die wir im Verlauf unserer Arbeit ausgeführt haben, z. B. auch im obigen Falle, haben wir das gewogene Schiffchen mit seinem Ascheninhalt noch vor dem Gebläse bis zu constantem Gewicht heftig geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt die Kohlensäure dar, die selbst nach beendeter Verbrennung noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die zuletzt hinterbliebene Asche aus kohlensäurefreiem reinen Kalk besteht.

suchung zeigte, aus einem Gemisch von gesättigtem Alkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$, ganz analog wie wir Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproducte von Crotonaldehyd beobachtet haben. Als Beleg theilen wir eine der von uns ausgeführten Analysen des sorgfältig ausfractionirten und mittelst Natrium getrockneten alkoholischen Productes mit.

0·2145 Grm. eines bei 149—150° siedenden Productes gaben 0·5585 Grm. CO_2 und 0·2495 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{14}O$	$C_6H_{12}O$
C.....	71·01	70·59	72·00
H.....	12·92	13·72	12·00
O.....	—	15·69	16·00
		100·00	100·00

Wie beim alkoholischen Reductionsproduct des Crotonaldehydes stellte sich auch hier heraus, dass die höher siedenden Fractionen des Alkoholgemenges mehr Brom zu addiren fähig waren als die niedriger siedenden, dass also der ungesättigte Alkohol einen etwas höheren Siedepunkt haben muss, als der gesättigte. So wenig eine Trennung der beiden Alkohole durch Destillation zu erreichen ist, so lässt sich auf diese Weise doch eine Spaltung in ein an $C_6H_{12}O$ reicheres und ein daran ärmeres Gemenge herbeiführen. Da ausserdem das Verhältniss von gesättigtem zu ungesättigtem Alkohol in den Producten verschiedener Reductionsoperationen nicht immer das gleiche ist, so haben wir Alkoholgemenge in Händen gehabt, deren Gehalt an $C_6H_{12}O$ (aus der Menge aufgenommenen Broms nach der Voraussetzung, dass $C_6H_{12}O$ je 2 Br addirt, berechnet) von 30 bis zu 66 Procent variirte.

Wir haben versucht, die beiden Alkohole in der Weise zu trennen, dass wir Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen liessen, wodurch die Flüssigkeit etwas dicklich wird und einen gewürzhaften an Campher erinnernden Geruch annimmt, und dann den gesättigten Alkohol von dem entstandenen Bromür abdestillirten. Allein nicht nur bei gewöhnlichem Druck, sondern selbst beim Destilliren im Vacuum trat unter Schwärzung und H Br-Entwicklung Zersetzung des Bromürs ein, so dass wir bei

diesem Verfahren zwar den gesättigten Alkohol gewinnen konnten, den ungesättigten aber verloren.

Wir begnügten uns daher vorerst den ungesättigten Alkohol, statt ihn als solchen abzuscheiden, vielmehr in ein Hexenylglycerin überzuführen, den gesättigten (Hexyl-) Alkohol davon zu trennen und die Constitution des letzteren zu erforschen. Zu diesem Zwecke versetzten wir das Gemenge der beiden Alkohole mit der 30-fachen Menge Wasser, worin es sich nur wenig löst, liessen Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen und kochten am Rückflusskühler durch etwa 12 St. Wir destillirten dann etwa $^2/_3$ ab, wobei eine gelbe wässerige Flüssigkeit, die Bromwasserstoff und das neu entstandene Glycerin in Lösung hielt, nebst dicken harzartigen Substanzen im Rückstand blieb, während zugleich mit Wasser ein Öl destillirte, das leicht abgehoben werden konnte. Aus dem wässerigen Destillate konnte durch wiederholtes Destilliren noch eine kleine Menge darin gelösten Öles gewonnen werden.

Wir kommen auf das in dieser Reaction entstandene Glycerin später zurück und wollen hier nur erwähnen, dass seine Menge weit geringer war, als sich aus der Menge vorhandenen ungesättigten Alkohols $C_6H_{12}O$ im Sinne der Gleichung

$$C_6H_{11}\cdot OH\cdot Br_2 + 2\ H_2O = C_6H_{11}(OH)_3 + 2\ H\,Br$$

berechnet. In der That erleidet ein bedeutender Theil des Bromürs eine andere Art der Zerlegung, worauf nicht nur die oben erwähnten harzartigen Substanzen, die neben Glycerin im Rückstand bleiben, zurückzuführen sind, sondern wodurch auch mindestens zwei mit Wasserdampf flüchtige Substanzen gebildet werden, die neben dem gesättigten Alkohol $C_6H_{14}O$ in dem abdestillirten Öl enthalten sind. Unterwirft man nämlich dieses der fractionirten Destillation, so gelingt es, dasselbe in drei Substanzen zu zerlegen, die sich freilich auf diese Weise nicht ganz scharf von einander trennen lassen.

Die flüchtigste Fraction, die von 135° bis 140° übergeht, besteht zum grossen Theile aus einem aldehydartigen, Silberoxyd reducirenden Körper, der den eigenthümlichen Geruch des Methyläthylacroleïns zeigt, sich in Natriumbisulfit löst und damit eine krystallinische Verbindung liefert. Da zu der Übereinstimmung des Geruches und Siedepunktes auch noch die

weitere Eigenschaft kommt, dass die Bisulfitverbindung dieses Aldehyds durch Kochen mit Sodalösung nicht zerlegt wird, so halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That nichts anderes als Methyläthylacroleïn ist, das aus dem Bromür beim Kochen mit Wasser durch Abspaltung von 2HBr hervorgeht[1]:

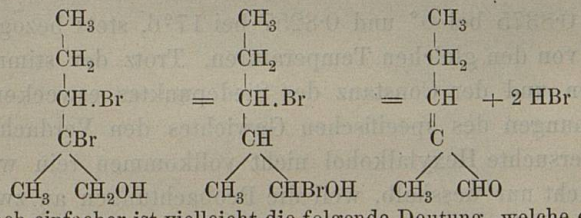
$$C_6H_{12}O.Br_2 = C_6H_{10}O + 2HBr$$

An das Methyläthylacroleïn schliesst sich bei der Destillation des mit Wasserdampf übergegangenen Öles als nächste von 140° bis 150° siedende Fraction der gesättigte Alkohol $C_6H_{14}O$, der die Hauptmenge des gesammten Öles ausmacht, — endlich eine noch erheblich höher siedende Fraction, die wir bisher nicht näher untersucht haben.

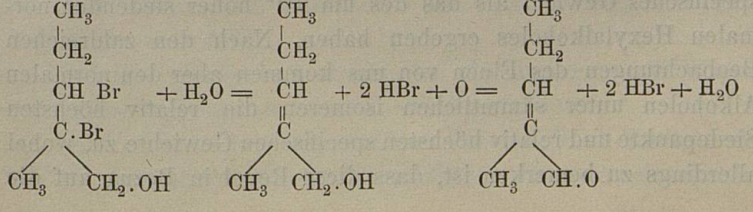
Was den Hexylalkohol anlangt, der, wenn auch seine Ausbeute in verschiedenen Reductionsoperationen Schwankungen unterliegt, doch stets eines der Hauptproducte der Reduction des $C_6H_{10}O$ ausmacht, so gelingt es leicht, ihn aus dem vom Glycerin abdestillirten Öl rein zu erhalten. Nicht nur die Fraction (140—150) sondern auch die beiderseits angrenzenden Fractionen werden mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch sie vom begleitenden Methyläthylacroleïn befreit werden und zugleich ihre

---

[1]) Man kann sich den Verlauf dieser Reaction vielleicht in folgender Weise denken:



Noch einfacher ist vielleicht die folgende Deutung, welche einem bei der Einwirkung von Wasser auf das später zu beschreibende Bibromür der Methyläthylacrylsäure beobachteten Hergang analog ist:



gelbliche Färbung verlieren. Der rohe Hexylalkohol wird dann mit Wasser gewaschen, mittelst geglühter Potasche, später mittelst Kalk, zuletzt durch wiederholtes Destilliren über Natrium vollständig getrocknet und durch Ausfractioniren gereinigt. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $C_6H_{14}O$ entsprechend gefunden.

I. 0·3133 Grm. Substz. gaben 0·8078 Grm. CO_2 und 0·3835 Grm. H_2O.
II. 0·2441 Grm., von einer anderen Reductionsoperation stammend, gaben 0·6297 Grm., CO_2 und 0·3016 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{14}O$
C.....	70·32	70·35	70·59
H.....	13·60	13·73	13·72
O.....	—	—	15·79
			100·00

Der corrigirte Siedepunkt dieses Hexylalkohols wurde bei dem Product einer Bereitung zu 146°6 unter dem auf 0° red. Druck 737·7 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°25), bei dem Product einer anderen Bereitung zu 146°9 bei auf 0° red. Bar. 735·8 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°35) gefunden. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab bei dem ersten Product 0,8396 bei 0° und 0·8244 bei 23°7, bei dem zweiten 0·8375 bei 0° und 0·8257 bei 17°6, stets bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen. Trotz der stimmenden Analysen und der Constanz des Siedepunktes erwecken diese Bestimmungen des specifischen Gewichtes den Verdacht, dass der untersuchte Hexylalkohol nicht vollkommen rein war und zwar nicht nur desshalb, weil die Beobachtungen an zwei verschiedenen Präparaten nicht genau unter einander übereinstimmen, sondern auch aus dem Grunde, weil sie ein höheres specifisches Gewicht als das des um 10° höher siedenden normalen Hexylalkoholes ergeben haben. Nach den zahlreichen Beobachtungen des Einen von uns kommen aber den normalen Alkoholen unter sämmtlichen isomeren die relativ höchsten Siedepunkte und relativ höchsten specifischen Gewichte zu, wobei allerdings zu bemerken ist, dass diese Regel in Bezug auf die

specifischen Gewichte, für welche ein viel weniger zuverlässiges Beobachtungsmaterial vorliegt, nicht so sicher feststeht, als für die Siedepunkte. —

Im Laurent'schen Polarisationsapparat mit Hilfe einer 20 Ctm. langen Röhre geprüft, erwies sich der untersuchte Hexylalkohol als optisch inactiv.

Obgleich man von vornherein für sehr wahrscheinlich halten durfte, dass dieser Hexylalkohol dem oben untersuchten Capronaldehyd entspricht, der zugleich mit ihm bei der Reduction des $C_6H_{10}O$ entsteht, dass er also ein primärer Alkohol sein und bei seiner Oxydation dieselbe Capronsäure liefern wird, wie der Aldehyd, so erschien es uns doch geboten, diese für die Charakteristik des Alkohols wesentlichen Beziehungen experimentell festzustellen. Für den gleichen Zweck der Charakteristik schien auch die Darstellung einiger anderer Derivate wünschenswerth. Wir haben das Acetat und das Bromür dargestellt.

Das Hexylacetat wurde durch Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren (auf 110° durch 12 St.) bereitet. Es wurde mit Wasser, dann Sodalösung, dann wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der Destillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$.

0·2243 Grm. Sbstz. gaben 0·5463 Grm. CO_2 und 0·228 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$
C.....	66·42	66·67
H.....	11·29	11·11
O.....	—	22·22
		100·00

Die Bestimmung des corrigirten Siedepunktes ergab 162°2 bei dem auf 0° red. Bar. 746·3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 3°2).

Für das specifische Gewicht, bei 25° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur wurde 0·8717 gefunden.

Hexylbromür wurde aus dem Alkohol durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen

Rohr erst auf 100°, dann auf 150° dargestellt, wobei der anfangs homogene Röhreninhalt sich in zwei Schichten theilte. Die obere ölige Schicht wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei jedoch eine, wenn auch nur geringfügige, Zersetzung unter Abgabe von HBr eintrat. Vielleicht aus diesem Grunde, vielleicht weil möglicherweise kleine Mengen eines isomeren Hexylbromürs zugleich entstanden sind, konnte ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden. Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° red. Druck 748·3 Mm. bei 142—145° gefunden (berücksichtigte Fadencorrection 2°2). Die Zusammensetzung entsprach $C_6H_{13}Br$.

0·352 Grm. gaben 0·559 Grm. CO_2 und 0·2518 Grm. H_2O.
0·2318 Grm. gaben bei der Bestimmung nach Carius 0·263 Grm. AgBr

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}Br$
C.....	43·31	43·63
H.....	7·95	7·88
Br.....	48·27	48·49
	99·53	100·00

Wir versuchten durch Erhitzen mit der 30-fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren das Bromür in Hexylalkohol zurückzuverwandeln. Eine Temperatur von 100° erwies sich dazu als unzureichend und mussten wir durch 30 Stunden auf 150° erhitzen. Dabei bildete sich, wie vorauszusehen war, ziemlich viel Hexylen. Auffallend war jedoch, dass bei der Destillation des getrockneten Productes der Siedepunkt nicht über 138° (uncorr.) stieg, so dass der Gedanke nahe gelegt wird, es sei an Stelle des bei 147° siedenden Hexylalkohols, der als Ausgangspunkt gedient hatte, durch die beschriebene Reaction ein isomerer, niedriger siedender (vielleicht ein tertiärer) Alkohol erhalten worden. Wir beabsichtigen auf die genauere Untersuchung dieser Reaction noch zurückzukommen.

Oxydation des Hexylalkohols. Dieselbe wurde durch Kochen am Rückflusskühler mit der berechneten Menge einer Kaliumbichromatmischung (in einer Operation wurden auf 8·4 Grm. Hexylalkohol 16·1 Grm. Bichromat, 22·6 Grm. Schwefel-

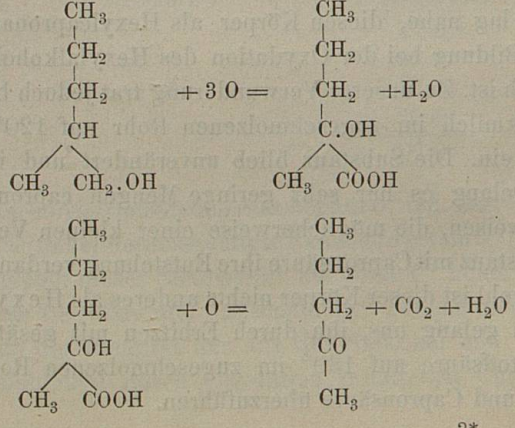
säure und 160 Cc. Wasser angewendet) vorgenommen und vollzog sich ziemlich rasch unter Entwicklung von etwas Kohlensäure. Die weitere Untersuchung wurde in der früher bei Oxydation des Capronaldehydes beschriebenen Weise durchgeführt und lieferte auch anscheinend ganz dieselben Resultate, nämlich einerseits einen neutralen Körper anderseits Capronsäure.

Der neutrale Körper zeigte einen ziemlich starken ketonartigen Geruch, ähnlich wie ihn der flüchtigere Theil des analogen bei Oxydation des Capronaldehyds erhaltenen Öles gezeigt hatte. Er wurde daher zunächst mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch unter merklicher Erwärmung eine Volumabnahme eintrat. Die wässerige Schicht schied beim Erkalten schöne Prismen und Blätter ab und lieferte mit Soda destillirt ein leichtes Öl, das den Geruch des Methylpropylketons $CH_3 . CO . C_3H_7$ zeigte und von dem wir um so weniger zweifeln, dass es wirklich Methylpropylketon ist, als wir einerseits dasselbe Keton unter den Oxydationsproducten des Methyläthylacroleïns (s. später) nachgewiesen haben, und als anderseits Krämer durch Oxydation des dem obigen Hexylalkohol ähnlich constituirten Isobutylalkohols Aceton neben Isobutyraldehyd erhalten hat.[1]

Das vom Natriumbisulfit ungelöste Öl wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der De-

---

[1] Man kann sich die Entstehung des Methylpropylketons durch Oxydation des obigen Hexylalkohols etwa in folgender Weise vorstellen:



stillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Es besass nur einen schwachen Geruch. Die Analyse ergab:

0·2496 Grm. gaben 0·661 CO_2 u. 0·2716 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
C.....	72·22	72
H.....	12·09	12
O.....	—	16
		100

Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf.

	I.	II.
Gewicht der Substanz.....	0·0615 Gr.	0·0654 Gr.
Volum des Dampfes	133·09 Cc.	135·55 Cc.
Auf 0° red. Barometer	747·5 Mm.	745·44 Mm.
Auf 0° red. Quecksilbersäule .	669·8 Mm.	664·55 Mm.
Gefundene Dampfdichte	6·813	6·891
Molekulargewicht.....	196·68	199

Für $C_{12}H_{24}O_2$ berechnetes Molekulargewicht = 200
„ $C_{12}H_{24}O_2$ berechnete Dampfdichte = 6·928

Aus Analyse und Dampfdichte ergibt sich die Formel $C_{12}H_{24}O_2$.

Der corrigirte Siedepunkt wurde bei 223°5 bei auf 0° red. Bar. 744·5 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 6°8) gefunden.

Es lag nahe, diesen Körper als Hexylcapronat anzusehen, dessen Bildung bei der Oxydation des Hexylalkohols leicht verständlich ist. Zu unserer Verwunderung trat jedoch beim Erhitzen mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohr auf 120° keine Verseifung ein. Die Substanz blieb unverändert und in der Kalkmilch gelang es nur sehr geringe Mengen capronsauren Kalk nachzuweisen, die möglicherweise einer kleinen Verunreinigung der Substanz mit Capronsäure ihre Entstehung verdanken konnten. Gleichwohl ist dieser Körper nichts anderes als Hexylcapronat, denn es gelang uns, ihn durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr in Hexylbromür und Capronsäure überzuführen.

Das auf der Bromwasserstoffsäure schwimmende Öl wurde mit Sodalösung, wodurch es beträchtlich an Volum abnahm, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

0·1815 Grm. dieses Destillates mit Kalk geglüht lieferten 0·2098 Grm. Ag Br, enthalten also 49·19 Procent Brom. Die Theorie verlangt für $C_6H_{13}Br$, 48·49 Procent Brom.

Das analysirte Bromür war schwerer als Wasser. Es zeigte keinen constanten Siedepunkt, vielmehr erhob sich derselbe allmälig von 125° bis gegen 145°. Wir vermuthen daher, dass es aus einem Gemenge von zwei isomeren Bromüren, dem primären, das dem Hexylalkohol entspricht, und einem durch Umlagerung daraus entstandenen tertiären Bromür besteht.

Die gleichzeitig mit dem Bromür entstandene Capronsäure wurde aus der Sodalösung nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt und in Silbersalz verwandelt. Die Silberbestimmung zeigte, dass es capronsaures Silber war.

0·239 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0·1156 Grm. Ag, also 48·37 Procent. — Ag $C_6H_{11}O_2$ enthält 48·43 Procent Ag.

Die ölige Capronsäure, welche neben Hexylcapronat und Methylpropylketon durch Oxydation des Hexylalkohols erhalten worden und deren Ausbeute nicht sehr gut war, stimmte bei der Analyse, nachdem sie durch Kochen getrocknet worden war, für die zu erwartende Formel $C_6H_{12}O_2$.

0·1875 Grm. gaben 0·4234 CO_2 und 0·175 H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C.....	61·59	62·07
H.....	10·37	10·34
O.....	—	27·59
		100·00

Für den corrigirten Siedepunkt bei auf 0° red. Bar. 752·8 Mm. wurde 195°4 (dabei berücksichtigte Fadencorrection 5°) gefunden.

Wenngleich dieser Siedepunkt um circa 1° höher liegt, als der früher für die Säure aus Capronaldehyd beobachtete, so kann man doch an der Identität der aus Hexylalkohol und anderseits aus Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäuren

nicht zweifeln und ebensowenig in Zweifel ziehen, dass die bei der Reduction des Methyläthylacroleïns zugleich und nebeneinander entstehenden Aldehyd und Alkohol einander entsprechen.

Die Capronsäure wurde durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Wasser in Calciumsalz verwandelt, das sich ganz ebenso verhielt wie das früher beschriebene, welches mittelst Capronaldehyd bereitet worden war. Wir beobachteten noch die Eigenthümlichkeit, dass die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen Salz in Form einer klebrigen Haut abscheidet, welche beim Erkalten sich wieder löst, ferner dass der capronsaure Kalk sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, die dann durch Eintragen eines Krystallsplitters zu einem Brei von verfilzten kleinen Krystallnädelchen erstarren.

Die Analyse eines gut krystallisirten Salzes I, dass durch allmälige Verdunstung einer Lösung über Schwefelsäure bei Gegenwart eines Krystalles, erhalten worden war, stimmte annähernd mit der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ überein.

I. 0·3616 Grm. des zwischen Filterpapier ausgepressten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0788 H_2O, erlitten darauf bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr und hinterliessen beim heftigen Glühen 0·0584 Grm. CaO.

II. 0·1802 Grm. eines aus übersättigter Lösung angeschossenen, zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·2645 Grm. CO_2 und 0·1465 Grm. H_2O ferner 0·0488 Grm. Asche. Die Asche gab beim nachträglichen heftigen Glühen noch 0·019 Grm. CO_2 ab und hinterliess 0·0298 Grm. CaO.

III. 0·2724 Grm. abgepresstes Salz verloren bei 100° 0·0568 Grm. H_2O und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·0453 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$
C.....	—	42·91	—	42·11
H.....	—	9·03	—	8·77
Ca	11·54	11·81	11.88	11·70
H_2O	21·79	—	20.85	21·05

Das Salz II wurde noch aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann die Zusammensetzung $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist:

0·2649 Grm. des zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·4594 CO_2 und 0·199 H_2O, ferner 0,0766 Grm. Asche, welche

beim nachträglichen heftigen Glühen 0·0258 CO_2 abgab und 0·0508 Grm. CaO zurückliess.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$
C.....	49·95	50·00
H.....	8·35	8·33
O.....	—	27·78
Ca.....	13·70	13·89
		100·00

Die Zusammensetzung des vorstehenden aus Alkohol krystallisirten Salzes stimmt mit derjenigen überein, die Saytzeff[1] für ein aus Wasser krystallisirtes Calciumsalz seiner Methylpropylessigsäure angegeben hat, während wir für das aus Wasser krystallisirte Calciumsalz der durch Oxydation unseres Hexylalkohols bereiteten Säure $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ und für das Salz der aus unserem Capronaldehyd dargestellten Säure die Zusammensetzung $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ gefunden haben.

Trotz dieser mangelnden Übereinstimmung, aus der wir nur den Schluss ziehen möchten, dass der Wassergehalt des in Rede stehenden Calciumcapronates ein wechselnder sein kann und schon durch geringfügige Umstände beeinflusst wird, halten wir es für unzweifelhaft, dass nicht nur die oben aus Capronaldehyd und anderseits aus Hexylalkohol erhaltenen Capronsäuren untereinander identisch, sondern dass sie auch identisch mit Saytzeff's Methylpropylessigsäure sind. Zunächst ist die nahe Übereinstimmung der von uns und anderseits von Saytzeff an der freien Capronsäure und deren Äther beobachteten Siedepunkte für diesen Schluss massgebend. Von den bisher bekannten isomeren Capronsäuren wäre eine Verwechslung höchstens mit Diäthylessigsäure möglich, die sich ihren Eigenschaften nach kaum von Methylpropylessigsäure unterscheiden lässt. Allein dann wäre man gezwungen den Hexylalkohol, durch dessen Oxydation die Capronsäure erhalten wurde, als Diäthyläthol (Diäthylcarbincarbinol) zu betrachten, was sich mit der Constitution des aus zwei Molekülen Propionaldehyd hervorgehenden Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ (Methyläthylacroleïn), durch dessen

[1] Journal f. pract. Chemie N. F. 23. p. 293.

Reduction der gesättigte Hexylalkohol bereitet wurde, nicht vereinbaren lässt. In der That würden von den für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ Eingangs entwickelten Formeln höchstens VII und VIII die Bildung eines Diäthyläthols durch Reduction als möglich erscheinen lassen; allein gerade diese Formeln sind nicht nur durch das später folgende Studium der Oxydation, sondern durch das gesammte Verhalten des Körpers $C_6H_{10}O$, der entschieden kein Keton, sondern ein Aldehyd ist, mit Brom ein Additionsproduct liefert, das auch noch die Eigenschaften eines Aldehydes zeigt, u. s. w., mit Sicherheit ausgeschlossen.

Es darf ferner als feststehend angenommen werden, dass der hier beschriebene Hexylalkohol nicht der normale primäre ist, den man erwarten müsste, wenn das der Reduction unterworfene Condensationsproduckt $C_6H_{10}O$ den Formeln I oder II entspräche, und ebensowenig kann er der secundäre Hexylalkohol (Äthylpropylcarbinol) sein, der der Formel V des Condensationsproductes entspricht.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen über das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und namentlich über die bei der Reduction desselben erhaltenen Körper ergeben sich daher folgende Schlüsse:

Der bei der Reduction erhaltene gesättigte primäre Hexylalkohol ist der bisher unbekannte Methylpropyläthol (Methylpropylcarbin-carbinol), der gleichzeitig entstehende Capronaldehyd ist Methylpropyl-acetaldehyd und die aus dem Alkohol wie aus dem Aldehyd durch Oxydation bereitete Capronsäure ist Methylpropylessigsäure.

Für das durch Condensation von zwei Molekülen Propionaldehyd entstehende aldehydartige Product $C_6H_{10}O$ sind von den acht Eingangs angegebenen möglichen Formeln fünf (nämlich I, II, V, VII u. VIII) mit Sicherheit ausgeschlossen. Von den drei übrigen (nämlich III, IV u. VI) muss VI als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, da sie von der Brom- wie auch von der Wasserstoffaddition keine befriedigende Rechenschaft gibt.

Hexenylglycerin.

In dem vorstehenden Capitel ist dargelegt worden, dass durch Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$, abgesehen vom Capronaldehyd, ein zwischen 144° und 152° siedendes Gemenge von gesättigtem Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$ erhalten wird, welches nach Bromirung und Kochen mit Wasser, neben anderen bereits beschriebenen Producten, Hexenylglycerin liefert. Auch wurde dort schon hervorgehoben, dass die Reaction zwischen Wasser und dem Bromür $C_6H_{11}.OH.Br_2$ nicht bloss im Sinne der Glycerinbildung verläuft und dass aus diesem Grunde die Ausbeute an Glycerin beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurückbleibt.

Zur Gewinnung des Glycerins wird die viel Bromwasserstoff enthaltende wässerige Lösung desselben, die man nach dem obigen Verfahren erhält, von dem begleitenden Harz abfiltrirt, mit Bleioxyd gekocht und abgedampft, der wässerige Auszug filtrirt und wieder eingedampft, endlich der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug enthält ausser dem Glycerin immer noch etwas Bleioxyd und Bromblei; er wird abgedampft und nach Lösen des Rückstandes in Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird aufgekocht und zur Beseitigung von etwas Bromwasserstoff mit essigsaurem Silber versetzt, darauf nach Abfiltriren des Bromsilbers mit Schwefelwasserstoff wieder entsilbert. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade das Hexenylglycerin als eine sehr dicke bräunliche Flüssigkeit von bitterlich süssem Geschmack.

Statt das so erhaltene Glycerin durch Destillation im Vacuum vollständig zu reinigen, haben wir es vorgezogen, es zunächst zur Darstellung von reinem Triacetin zu benützen.

Zu diesem Zwecke wurde das Glycerin im Vacuum getrocknet und dann mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren durch 24 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt mit Wasser versetzt, schied ein schwereres Öl aus, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser, mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Vacuum destillirt wurde.

Das so bereitete Hexenyltriacetin ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und aromatischem bitterem Geschmack, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar. Seine Zusammensetzung entsprechend $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ ergibt sich aus den folgenden Analysen:

2·5958 Grm. Substanz wurden mit 150 ccm. titrirtem Barytwasser (fähig 3·25726 Grm. Essigsäure zu neutralisiren) in einem silbernen Kolben durch 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die von der Substanz bei der Verseifung abgegebene Menge Essigsäure wurde nun in doppelter Weise bestimmt, indem einerseits die Menge des frei gebliebenen, anderseits des an Essigsäure gebundenen Baryts ermittelt wurde. Zu diesem Zweck wurde Kohlensäure eingeleitet, die gelöste Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, der gefällte $BaCO_3$ abfiltrirt, gewaschen und gewogen = 2·3977 Grm. Dem entspricht 1·46053 Grm. Essigsäure. Demnach hat die Substanz 1·79673 Grm. Essigsäure an den Baryt abgegeben, das heisst 69·22 Procent Essigsäure geliefert.

Anderseits wurde in dem Filtrat vom $BaCO_3$ das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt. $BaSO_4$ = 3·4555 Grm. entsprechend 1·77966 Grm. Essigsäure. Daraus berechnet man, dass die Substanz 68·56 Procent Essigsäure abgegeben hat.

Aus der Formel des Triacetins berechnet man 69·23 Procent Essigsäure.

Die Verbrennung gab folgende Resultate:

0·21 Grm. Triacetin lieferten 0.4227 CO_2 und 0·1464 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$
C.....	54·90	55·38
H.....	7·74	7·69
O.....	—	36.93
		100·00

Der für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt des Hexenyltriacetins wurde an einem nicht calibrirten Thermometer unter 21 Mm. Druck bei 153°8—155°8, dagegen unter gewöhnlichem Druck (745·6 Mm.) bei circa 270° gefunden. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck ist jedoch von etwas Zersetzung begleitet, in Folge deren die erst übergehenden Tropfen einen stechend saueren Geruch und gelbliche Farbe zeigen, und bei wiederholten Destillationen ein immer erheblicherer Antheil unterhalb des richtigen Siedepunktes abdestillirt.

Durch Kochen mit Wasser wird das Triacetin nicht vollständig zerlegt. Selbst als es mit der 100-fachen Menge Wasser durch 48 Stunden am Rückflusskühler, oder in einem anderem Versuch durch 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wurde, war nur eine theilweise Zerlegung eingetreten, indem wohl Mon-acetin als Hauptproduct entstanden sein mochte.

Hexenylglycerin. Aus dem analysirten Triacetin wurde das Glycerin durch Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler dargestellt. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und dann mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen, wobei die Hauptmenge des Bariumacetates ungelöst blieb. Nach Verdampfen des alkoholischen Auszugs wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und das in der Lösung enthaltene Barium sorgfältig bis auf eine geringe Spur mittelst Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat liessen wir zur Vertreibung der Essigsäure erst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Ätzkali abdunsten, und wiederholten an dem Rückstande das Lösen und Abdunsten einige Male. Das zurückbleibende Glycerin wurde endlich bei auf 53 Mm. verringertem Druck aus dem Ölbade abdestillirt und ging zwischen 170° und 176° (corr.) über. Nur ein geringer bräunlicher Destillationsrückstand blieb zurück.

Da das destillirte Glycerin sich in Wasser nicht vollständig klar löste, so schüttelten wir die wässerige Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. In der That hinterliess der erste Waschäther beim Verdunsten einen sehr geringen, dicklichen, schwach bräunlichen Rückstand, der sich mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischte, also jedenfalls eine Verunreinigung des Glycerins darstellte. Die späteren ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nichts mehr.

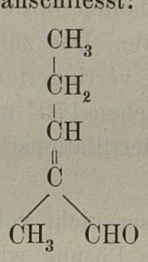
Die mit Äther gewaschene, nunmehr völlig klare Glycerinlösung wurde im Vacuum abgedunstet und hinterliess das Glycerin als eine sehr dicke farblose Flüssigkeit, die behufs Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei zeigte es sich, dass das Hexenylglycerin, wenn auch nur sehr wenig, doch in merklicher Weise im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so dass ein völlig constantes Gewicht beim

Trocknen im Vacuum nicht erreicht werden konnte. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$.

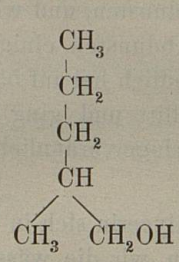
0·1983 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3884 Grm. CO_2 und 0.1889 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(OH)_3$
C.....	53·42	53.73
H.....	10·58	10·45
O.....	—	35·82
		100·00

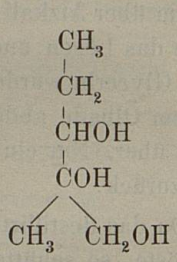
Bemerkenswerth ist der niedrige Siedepunkt dieses Glycerins, der wohl auf den Umstand, dass dasselbe eine tertiäre Alkoholkette enthält, zurückzuführen ist. Soweit man aus seiner Bildungsweise einen Schluss ziehen kann, kommt ihm die folgende rationelle Formel zu, die sich an die für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und für den daraus abgeleiteten Hexylalkohol festgestellten anschliesst:



Methyläthylacroleïn



Hexylalkohol (Methylpropyläthol)



Hexenylglycerin (Methyläthylglycerin)

Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, liefert das Glycerin ein Hexyljodür, das nach Waschen und Trocknen bei 154°—160° (uncorr.) destillirte, dessen Constitution wir aber vorläufig nicht ermittelt haben.

Wir haben auch den Versuch gemacht, statt das bei der Reduction erhaltene Alkoholgemenge direct zu bromiren und in Glycerin und Hexylalkohol überzuführen, vielmehr dasselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, nachfolgende Bromaddition und Digestion mit Silberacetat in ein Gemenge von Hexenyltriacetin und Hexylacetat umzuwandeln. Die Hoffnung, die wir daran knüpften, auf diese Weise eine bessere Ausbeute

an Glycerin zu erhalten, hat sich jedoch nicht realisirt und unterlassen wir daher die Darlegung der einschlägigen Versuche.

Oxydation des Methyläthylacroleïns.

Die Oxydation ist ein ziemlich complicirter Process, den zu entwirren uns erst durch eine lange Reihe von unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen gelungen ist. Gleichviel welches Verfahren man bei der Oxydation in Anwendung bringt, stets erhält man Gemenge von Säuren, die erst getrennt werden müssen, ehe man aus den Analysen oder den Analysen ihrer Salze irgend welche Schlüsse auf ihre Natur ziehen kann. Nur handelte es sich darum, diese Trennung von nach unbekannten Substanzen in solcher Weise durchzuführen, dass jede Gefahr von Zersetzung ausgeschlossen ist, und sich durch Controlversuche zu überzeugen, dass dies gelungen ist.

Für die Darlegung dürfte es genügen, den Gang der Untersuchung anzugeben, den wir bei unseren letzten Oxydationsoperationen einerseits mit Chromsäuremischung, anderseits mit Anwendung von freiem Sauerstoff eingeschlagen haben, und als allgemeines Ergebniss voranzustellen, dass in diesen beiden Fällen und drittens, wenn man Silberoxyd mit Wasser als oxydirendes Agens benützt, qualitativ durchaus dieselben Oxydationsproducte erhalten werden. Am empfehlenswerthesten ist die Oxydation mit freiem Sauerstoff, sowohl wenn es sich darum handelt, sämmtliche Oxydationsproducte kennen zu lernen, als auch für den Zweck zwei interessante neue Säuren (eine in Wasser wenig lösliche, schwer flüchtige, und eine leicht lösliche fixe Säure), die dabei auftreten, darzustellen.

Oxydation mit Chromsäuremischung.

Die anzuwendenden Mengen sind entsprechend dem Verhältniss von 4 O auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ zu wählen, da wir uns durch Versuche überzeugt haben, dass bei Anwendung geringerer Mengen des oxydirenden Agens nicht etwa andere minder oxydirte Producte entstehen, sondern der Process in ganz gleicher Weise verläuft, ein Theil aber des Methyläthylacroleïns der Oxydation

entgeht. Im Folgenden der Bericht über die letzte von uns durchgeführte Operation:

6·1 Grm. Methyläthylacroleïn
24·4 „ Kaliumbichromat
32·5 „ Schwefelsäure
280·6 „ Wasser

wurden in einer Flasche mit eingeschliffenen Glasstöpsel bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweisem Umschütteln durch einen Monat sich selbst überlassen. Beim Zusammenbringen des Aldehyds mit der Chromsäuremischung tritt sehr merkliche Temperaturerhöhung ein, die aber bald wieder verschwindet. Der Oxydationsprocess ist von einer geringen, äusserst langsamen Kohlensäureentwicklung begleitet, daher es gut ist, den Stöpsel zeitweilig zu lüften. Die Kohlensäure wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen.

Nach Ablauf eines Monats war das aufschwimmende Öl ($C_6H_{10}O$) verschwunden und die wässerige Flüssigkeit hatte eine rein grüne Farbe angenommen; auch hatten sich Chromalaunkrystalle darin ausgeschieden. Die Lösung wurde nun 24mal successive mit Äther ausgeschüttelt und das ausgezogene Product das nach Abdestilliren des Äthers einen eigenthümlichen scharfen saueren Geruch besass, mit Wasser versetzt. Der grösste Theil löste sich auf und nur eine kleine Menge öliger Flüssigkeit blieb zurück, die dem Geruch nach offenbar etwas Methyläthylacroleïn, das der Oxydation entgangen war, beigemengt enthielt. Um auch dies letztere noch weiter zu oxydiren, wurde das Öl durch längere Zeit in einem offenen Rohr der Einwirkung der Luft überlassen, bis der scharfe Geruch verschwunden war. Das dicklich gewordene Öl mit Wasser übergossen, war etwas schwerer als dieses, theilte ihm sauere Reaction mit, war aber nur wenig darin löslich; in Barytwasser dagegen löste es sich vollständig auf. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Verdunsten im Vacuum, wurde ein in Warzen krystallisirtes Bariumsalz gewonnen, das bei Behandlung mit Schwefelsäure unter Verbreitung eines aromatischen, von dem der niederen fetten Säuren völlig verschiedenen, Geruches eine ölige Säure abschied. Beim Erhitzen des im Vacuum getrockneten

Salzes auf 100° trat zwar nur ein geringer Gewichtsverlust ein, doch schien eine theilweise Zersetzung dabei stattzufinden, denn das Salz färbte sich gelblich, wurde dann von Wasser kaum benetzt und löste sich nur sehr langsam und unvollständig darin auf.

0·1935 Grm. des im Vacuum getrockneten Bariumsalzes, im Tiegel in $BaSO_4$ übergeführt, lieferten 0·1245 Grm. $BaSO_4$, enthalten also 37·83 Procent Barium.

Dieser Bariumgehalt entspricht einem Salz $Ba(C_6H_9O_2)_2$, welches 37·74 Procent Barium enthält. Weitere Belege dafür, dass durch Oxydation des Aldehydes $C_6H_{10}O$ eine ölige einbasische Säure $C_6H_{10}O_2$ entsteht, werden später bei der Oxydation mittelst freien Sauerstoffs beigebracht und auch die Eigenschaften der Säure beschrieben werden. Einstweilen darf wohl als feststehend gelten, dass dieser Körper auch bei Oxydation mittelst Chromsäuremischung gebildet wird. Wir haben sein Auftreten bei allen unseren Chromsäureoxydationen beobachtet.

Es blieben nun noch einerseits der in Wasser lösliche Theil des mittelst Äther ausgezogenen Productes — anderseits die grüne wässerige Lösung nach der Ausschüttlung mit Äther zu untersuchen übrig.

Die von der öligen Säure abfiltrirte wässerige Lösung des Ätherproductes wurde über Kalk und Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt und bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen, wobei die Schwefelsäure sich stark bräunte. Das Wasser und die flüchtigen Säuren wurden unter diesen Umständen allmählig von der Schwefelsäure und dem Kalk aufgenommen und es hinterblieb als Verdunstungsrückstand eine dicke gelbgrüne Flüssigkeit, in der nach längerem Stehen vereinzelte kleine doch sehr deutliche Krystallnadeln beobachtet werden konnten. Bei Wasserzusatz verschwanden die Krystalle sofort und der ganze Rückstand löste sich bis auf sehr wenig einer öligen Flüssigkeit auf, von der abfiltrirt wurde. Das wässerige Filtrat wurde abermals über demselben Kalk und derselben Schwefelsäure wie früher der Verdunstung überlassen, um die etwa noch anhängenden flüchtigen Säuren möglichst vollständig zu beseitigen, und der dickliche Verdunstungsrückstand, in dem diesmal keine Krystalle bemerkt werden konnten, wieder in

Wasser gelöst. Die stark saure Lösung wurde durch Behandlung mit Kalk, mit Kohlensäure und darauf folgendes Verdunsten im Vacuum in ein Calciumsalz verwandelt, dass jedoch nur als amorphe, firnissartige, nach dem Trocknen spröde Masse von gelblicher Farbe erhalten wurde.

0·1758 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, mit Oxalsäure ausgefällt, lieferten nach heftigem Glühen des Niederschlages vor dem Gebläse 0·0299 Grm. CaO. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 12·15 Procent Ca.

Daraus folgt, dass bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Säure entsteht, die leicht amorphe Salze liefert (wir haben auch ein dem obigen Calciumsalz ganz ähnliches Bariumsalz erhalten), die wir gelegentlich der Oxydation mit freiem Sauerstoff näher beschreiben werden und für welche wir die Formel $C_6H_{12}O_4$ gefunden haben. Ihr Calciumsalz $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$ enthält 11·98 Procent Ca, was mit der obigen Calciumbestimmung übereinstimmt.

Die von der eben besprochenen fixen Säure durch Verdunstung getrennten flüchtigen Säuren, sofern solche in dem mittelst Äther ausgezogenen Product enthalten waren, mussten sich nach dem beschriebenen Gang der Untersuchung in dem Kalk und der Schwefelsäure finden, über welchen die Verdunstung der wässerigen Lösung des Ätherproductes vorgenommen worden war. Zur Gewinnung dieser Säuren wurde der Kalk mit Wasser ausgezogen, dem wässerigen Auszug die Schwefelsäure zugefügt, abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen und wieder abdestillirt u. s. f. Die im Destillat erhaltenen Säuren wurden durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalze verwandelt. Dabei wurde mittelst vorgeschlagenen Barytwassers eine ziemlich lang anhaltende Entwicklung von Kohlensäure nachgewiesen, die offenbar von zerstörter Ameisensäure herstammt. Die Silbersalze liessen wir successive in 8 Fractionen stets von heiss auf kalt auskrystallisiren. Dieselben zeigten ein unter einander ziemlich gleichartiges, von dem des essigsauren Silbers sehr verschiedenes Aussehen, nämlich kleine kugelige Krystallwarzen, wie man sie namentlich bei unreinem, propionsaurem Silber oft beobachtet. Die mit den im Vacuum getrockneten Salzen vorgenommenen Silberbestimmungen ergaben:

Fraction I (schwerlöslichste Fraction) 0·292 Grm. lieferten 0·1772 Grm. Ag das ist 60·68 Procent Silber.

Fraction VIII (leichtlöslichste Fraction) 0·3364 Grm. lieferten 0·212 Grm., das ist 63.02 Procent Silber.

Der noch vorhandene Rest der Fract. I (circa 2 Grm.) wurde zur weiteren Reinigung noch dreimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, indem immer die Mutterlauge beseitigt und die Krystalle neuerdings gelöst wurden. Die zuletzt erhaltenen Krystalle stellten also den schwerstlöslichen Theil der Fract. I dar; es waren zu Büscheln vereinigte feine Nädelchen.

0·2396 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0·1433 Grm. das ist 59·81 Procent Silber.

0·1712 Grm. desselben Salzes lieferten 0·1022 Grm., das ist 59·70 Procent Silber.

Damit ist die Gegenwart der Propionsäure mit Sicherheit bewiesen, denn die Theorie verlangt für Silberpropionat 59.67 Procent Silber, und der Beweis ist um so sicherer, als bei vollständiger Abwesenheit einer höheren fetten Säure (Buttersäure etc.) die Möglichkeit einer bloss zufälligen Übereinstimmung hier ausgeschlossen ist.

Die Analyse der Silbersalzfraction VIII deutet mit ziemlicher Bestimmtheit auf Essigsäure hin. Essigsaures Silber verlangt 64.67 Procent Ag.

Unter den drei flüchtigen fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure), die im ätherischen Auszug gefunden wurden, ist die Propionsäure an Menge vorwiegend.

Es blieb noch die chromhaltige, wässerige, grüne Lösung zu untersuchen, die 24 Mal mit Äther ausgeschüttelt worden war, und die noch Oxydationsproducte, welche schwerer in Äther als in Wasser löslich sind, enthalten konnte. Insbesondere durfte man erwarten, noch flüchtige fette Säuren darin anzutreffen.

Die grüne Lösung wurde bis nahe zur Trockne abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen, wieder abdestillirt u. s. f. Das saure Destillat wurde durch fractionirte Sättigung mit Soda und Abdestilliren (wobei auf den Rückstand immer noch vier Mal Wasser aufgegossen und abdestillirt wurde) in 9 Fractionen

gespalten, von denen die ersten zwei (also die relativ stärksten Säuren enthaltenden) Fractionen grösser waren als die folgenden.

Natriumsalzfraction I, 0·2951 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·2979 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 32·7 Procent Na.

Diese Fraction besteht offenbar vorwiegend aus ameisensaurem Natrium, für das sich 33·82 Procent Na berechnen, gemischt mit etwas essigsaurem Salz.

(Wir schliessen als weiteren Beleg hier die etwas besser stimmende Analyse eines auf ganz analoge Weise erhaltenen Natriumsalzes aus einer anderen Chromsäureoxydation an:

Fraction I, 0·5399 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·5575 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 33·45 Procent Na.)

Natriumsalzfraction III, 0·2426 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·2141 Grm. Na_2SO_4 enthalten also 28·59 Procent Na.

Für essigsaures Natrium berechnen sich 28·05 Procent Na.

Fraction V, 0·24 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0·2039 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 27·52 Procent Na.

Fraction VIII, 0·2323 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0·183 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 25·52 Procent Na.

Fraction IX, 0·1655 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0·1259 Grm. Na_2SO_4, enthalten also 24·64 Procent Na.

Die letzte Fraction, welche die relativ schwächste Säure enthalten muss, besteht schon hauptsächlich aus propionsaurem Natrium, das 23·96 Procent Na verlangt.

Aus vorstehenden Analysen kann mit Sicherheit auf Ameisensäure, deren Gegenwart auch durch qualitative Reactionen bestätigt wurde, und auf Propionsäure geschlossen werden. Dagegen ist trotz der annähernden Übereinstimmung mit essigsaurem Natrium, welche die Analysen der Fractionen III und V ergeben haben (am genauesten würde ohne Zweifel Fraction IV stimmen) ein zuverlässiger Schluss auf Essigsäure nicht möglich, da ein Gemenge von ameisensauren und propionsauren Salz dieselben Analysenresultate geben könnte. Um in dieser Beziehung Sicherheit zu erlangen, wurde aus den vereinigten Salzfractionen II und IV durch Destillation mit Phosphorsäure und darauf folgende viermalige Destillation des Rückstandes mit Wasser die Säure frei gemacht und durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalz verwandelt. Nach Zerstörung der Ameisensäure musste nun entweder Essigsäure oder Propionsäure in Form von Silbersalz erhalten

werden. Wir liessen das Silbersalz in zwei Fractionen krystallisiren. In dem unlöslichen Rückstand fanden wir neben überschüssigem Silberoxyd reichliche Mengen reducirten Silbers (Beleg für die frühere Gegenwart der Ameisensäure).

Silbersalzfraction I, Schöne Nadeln. 0·4183 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·2688 Grm., das ist 64·26 Procent Silber.

Fraction II zeigte gleiches Aussehen wie I. 0·3048 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·1958 Grm., das ist 64·24 Procent Silber.

Essigsaures Silber enthält 64·67 Procent Silber.

Damit ist der Beweis erbracht, das das saure Destillat aus der grünen Chromlösung neben Ameisensäure und Propionsäure auch Essigsäure enthält. Es wurden also hier dieselben drei flüchtigen Säuren gefunden, die auch in dem ätherischen Auszug oben nachgewiesen worden sind, nur war dort die Propionsäure an Menge vorherrschend, während sie hier gegenüber der Ameisensäure und Essigsäure zurücktrat. Beide Untersuchungen dienen sich gegenseitig zur Bestätigung.

In dem nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren zurückgebliebenen chromsulfatreichen Rückstand waren keine organischen Oxydationsproducte, ausser in Spuren, mehr aufzufinden.

Die Resultate der mittelst Chromsäuremischung durchgeführten Oxydation lassen sich wie folgt zusammenfassen. Es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, eine ölige Säure, die ein krystallinisches Bariumsalz liefert, dessen Metallgehalt für die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ der Säure stimmt, endlich eine fixe, in Wasser lösliche Säure, für welche sich aus der Calciumbestimmung des amorphen Calciumsalzes, das sie liefert, die Formel $C_6 H_{12} O$ mit Wahrscheinlichkeit ergiebt.

Bei der Oxydation werden circa 4 O auf 1 Mol. $C_6 H_{10} O$ consumirt. Hauptproducte der Menge nach sind die drei flüchtigen fetten Säuren, die wie es scheint in äqnivalenten Mengen auftreten, während die ölige Säure, die fixe Säure und Kohlensäure zwar auch wesentliche, nie fehlende Producte der Oxydation sind, aber in geringerer Menge entstehen. Manchmal haben wir auch das Auftreten eines festen, weissen, unlöslichen, mit

Wasserdampf einigermassen flüchtigen Körpers wahrgenommen, aber in so kleiner Menge, dass seine Untersuchung unmöglich war. Auch Spuren eines flüssigen, neutralen, flüchtigen, in Wasser bis zu einem gewissen Grad löslichen Körpers von angenehmem Geruch wurden beobachtet; wir halten ihn für Methylpropylketon.

Bemerkenswerth scheint uns auch die Beobachtung, dass wenn man das Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, wie es bei der Oxydation häufig noch mit Spuren der obigen Säure $C_6H_{10}O_2$ verunreinigt erhalten wird, in Bariumsalz überführt, dies letztere nicht krystallisirt, sondern gleichviel, ob man die Lösung in der Wärme oder im Vacuum abdunstet, stets gummiartig eintrocknet. Wir haben versucht das Gemenge der Bariumsalze mittelst Alkohol zu trennen, doch hat sich dies Verfahren minder gut bewährt als die oben dargelegten für Trennung der drei fetten Säuren benützten Methoden. Noch viel schlechter als bei den Bariumsalzen gelingt die Trennung mittelst Alkohol bei den gemengten Natriumsalzen der genannten drei Säuren.

Oxydation mit freiem Sauerstoff.

Verfahren bei der Oxydation. Wir haben die Einwirkung des Sauerstoffgases, das aus einer grossen, als Gasometer dienenden Glasflasche durch einen Indicator und ein Chlorcalciumrohr strömte, in zweierlei Weise vor sich gehen lassen.

Nach der einen strömte das Gas in eine viereckige, behufs Vergrösserung der absorbirenden Oberfläche, horizontal gelegte Flasche, die das Methyläthylacroleïn enthielt, und konnte, nachdem es über dessen Oberfläche gestrichen war, nur durch ein Abzugsrohr austreten, das sich durch einen Glashahn schliessen liess und zu einer mit Wasser gefüllten Flasche führte. Die letztere war durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen und eine in die zweite Bohrung eingepasste, auf den Grund reichende, über dem Kork im rechten Winkel gebogene Röhre, an die ein Kautschukschlauch angesetzt war, gestattete dem eventuell verdrängten Wasser den Abfluss. Wenn das Methyläthylacroleïn hineingebracht und der ganze Apparat bis zur

letzten Flasche mit Sauerstoffgas gefüllt war, wurde der oben erwähnte Glashahn geschlossen. Die Sauerstoffabsorption vollzog sich dann regelmässig mit allmählig abnehmender Geschwindigkeit, wie sich leicht an den aus dem Sauerstoffbehältniss durch den Indicator streichenden Blasen beobachten liess. Die Ursache der Abnahme ist eine doppelte. Einerseits verwandelt sich das Methyläthylacroleïn in eine immer verdünnter werdende Lösung dieses Körpers in seinen Oxydationsproducten, anderseits wird die Atmosphäre der Absorptionsflasche immer unreiner, indem nicht nur der Stickstoff, der als Verunreinigung den Sauerstoff begleitet, sich allmählig darin anhäuft, sondern auch Kohlensäure sich beimischt, die bei der Oxydation entsteht. Aus diesem Grunde haben wir nach je drei Tagen durch kurzes Öffnen des Glashahns und Abfliessenlassen eines dem Inhalt der Absorptionsflasche gleichen Wasservolums aus der den Apparat abschliessenden Aspiratorflasche, die Atmosphäre des Absorptionsgefässes vollständig erneuert, und dadurch bei wieder geschlossenem Glashahn eine neuerdings beschleunigte Sauerstoffabsorption herbeigeführt. Nach 2—3 Wochen pflegt die Menge aufgenommenen Sauerstoffs etwa dem Verhältniss von 1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ zu entsprechen. Wir haben dann meist die Verarbeitung vorgenommeu, das noch unangegriffene Methyläthylacroleïn von seinen Oxydationsproducten getrennt und neuerdings in obiger Weise der Oxydation unterworfen.

Bei der zweiten von uns angewandten Operationsweise haben wir das Methyläthylacroleïn, statt es wie oben in einem abgeschlossenen Gefäss der Einwirkung des in dem Masse als die Absorption sich vollzieht immer nachströmenden Sauerstoffgases auszusetzen, vielmehr der Wirkung eines langsamen, in feinen Bläschen durch die Flüssigkeit selbst streichenden, continuirlichen Sauerstoffstromes unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in ein 10—12 Mm. (im Lichten) weites 1·30 M. langes Glasrohr gebracht, in welches auf der einen Seite ein engeres in eine feine Spitze ausgezogenes Röhrchen so eingelöthet war, dass seine Spitze in das weitere Rohr hineinragte. Das engere Röhrchen war im rechten Winkel aufwärts gebogen und war bestimmt den trockenen Sauerstoff in recht kleinen Bläschen in die Flüssigkeit eintreten zu lassen. Dem langen

Rohr wurde eine gegen die Horizontale schwach geneigte Richtung gegeben. Das austretende Gas strich entweder noch durch ein zweites ähnlich vorgerichtetes Absorptionsrohr oder passirte direct eine Waschflasche mit Kalkmilch, um in die schon beschriebene Aspiratorflasche zu gelangen, die den Apparat abschloss. Das Volum des vom Methyläthylacroleïn aufgenommenen Sauerstoffs konnte man jederzeit erfahren, wenn man das Volum des aus dem Aspirator verdrängten Wassers von dem des aus dem Gasometer ausgeströmten Sauerstoffgases in Abzug brachte. Bei einem Versuch, den wir in der hier beschriebenen Weise mit 110 Grm. in zwei Absorptionsröhren vertheilten Methyläthylacroleïns durchführten, wurden in den ersten 24 Stunden $2^1/_2$ Liter Sauerstoff aufgenommen, später immer weniger, so dass nach 8 Tagen in der gleichen Zeit nur mehr halb so viel Sauerstoff von der Substanz aufgenommen wurde. Der in der Aspiratorflasche sich ansammelnde, für die Oxydation nicht verbrauchte Sauerstoff zeigte einen ganz eigenthümlichen, ziemlich starken Geruch, wahrscheinlich von Methylpropylketon herrührend, dessen Bildung bei der Oxydation des $C_6H_{10}O$ im Folgenden nachgewiesen wird.

Beide Oxydationsverfahren geben das gleiche Resultat; das zweite ist vielleicht empfehlenswerther, insoferne es eine raschere Oxydation herbeiführt, dagegen kann durch den dabei angewandten Sauerstoffstrom leichter ein Verlust an Methyläthylacroleïn und an flüchtigen Oxydationsproducten (Methylpropylketon) eintreten.

Die Menge Sauerstoff, die für die Oxydation verbraucht wurde, war in allen unseren Versuchen erheblich geringer, als bei Anwendung der Chromsäuremischung, obgleich qualitativ dieselben Producte erhalten werden; sie entstehen eben in quantitativ anderem Verhältniss.

Das Methyläthylacroleïn hatte nach der Oxydation eine etwas dicklichere Consistenz und gelbliche Farbe angenommen; auch zeigte es einen veränderten, scharfen, an Essigsäure erinnernden Geruch.

Gang der Untersuchung. Schon während der Einwirkung des Sauerstoffs wurde Kohlensäure als Oxydationsproduct nachgewiesen.

Wenn die Oxydation so weit vorgeschritten war, das die Sauerstoffabsorption sich stark verlangsamte, wurde das Product mit etwas Äther versetzt und mit kleinen Mengen Wasser 10—12mal successive ausgeschüttelt. Die erhaltene wässerige Lösung wurde dann ihrerseits zweimal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Schichten mit der Hauptmenge vereinigt. Auf diese Weise wurde eine zwar nur sehr unvollkommene aber doch zweckdienliche Trennung der in Wasser löslichen von den unlöslichen Oxydationsproducten erreicht. Der Ätherzusatz hatte hauptsächlich nur den Zweck, die Trennung der Schichten zu erleichtern.

Die ätherische Lösung wurde zunächst vom Äther befreit und darauf einer sehr lang fortgesetzten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging anfangs eine ölige Flüssigkeit zusammen mit stark sauer reagirenden Wasser über. Die späteren, namentlich die letzten Destillate waren nur kaum merklich trüb (von etwas Harz) und zeigten eine äusserst schwache sauere Reaction, die auch bei vieltägiger Destillation nie ganz verschwand. Als Destillationsrückstand hinterblieb Wasser von stark sauerer Reaction neben einer weichen harzartigen schwarzbraunen Substanz.

Die letzten Destillate scheinen wesentlich nichts anderes zu enthalten, als sehr kleine Mengen derselben Substanzen, die auch im Rückstand vorkommen und die gegenüber Wasserdampf wahrscheinlich nicht absolut fix sind. In der That als die letzten Destillate mit kohlensaurem Natron abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess der Äther einen aus braunem Harz und einer in Wasser löslichen Säure bestehenden Rückstand, der ganz dieselben Eigenschaften, wie der obige Destillationsrückstand zeigte, nur dass Spuren flüchtiger Fettsäuren noch beigemischt waren, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwichen. Wir kommen auf die im Rückstand enthaltene fixe Säure, die beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung als eine sehr dickflüssige bräunliche Masse erhalten wird, später zurück.

Das oben gewonnene Destillat (mit Hinweglassung jener späteren Destillatsfractionen, die überhaupt nur sehr wenig, und zwar Substanz des Rückstandes nebst Spuren von flüchtigen

Fettsäuren in Lösung hielten) wurde ohne Rücksicht auf die ölige Schicht, die darauf schwamm, mit kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler gekocht, darauf abdestillirt und aus dem Destillate theils direct, theils durch wiederholte Destillationen ein neutrales Öl abgeschieden. Dasselbe besteht zum grossen Theile aus Methyläthylacroleïn, das der Oxydation entgangen ist und wurde daher meist neuerdings der Einwirkung von Sauerstoffgas und der bisher beschriebenen darauf folgenden Behandlung unterworfen. Man erhält auch dann wieder ein neutrales Öl (natürlich in viel geringerer Menge), das jedoch nur zum kleineren Theile mehr aus der Oxydation entgangenem Methyläthylacroleïn besteht und einen davon verschiedenen doch ziemlich starken Geruch besitzt. Durch fractionirte Destillation konnte es in einen bei 100°—105° siedenden Körper von starkem Geruch, einen gegen 140° siedenden (Methyläthylacroleïn) und endlich noch höher, selbst über 170° siedende Körper zerlegt werden, deren Menge gering war und die vorläufig nicht näher untersucht wurden.

Die Fraction (100—105°) gab bei der Analyse Zahlen, die sehr annähernd der Formel $C_5H_{10}O$ entsprachen. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit löste sich die Substanz zwar nicht sogleich, doch nach kurzer Zeit auf und lieferte einen Krystallbrei. Wir haben diese Eigenschaft zur Reinigung benützt, indem wir eine Spur eines in Bisulfit unlöslichen Körpers auf diese Weise beseitigten. Die Bisulfitverbindung krystallisirt aus der warmen nicht zu concentrirten Lösung in schönen Prismen aus. Mit Soda zerlegt liefert sie ein farbloses Öl (vor der Reinigung mit Bisulfit war das Öl stets gelb) als Destillat, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist, daher aus dem begleitenden Wasser durch weitere Destillation noch etwas Öl gewonnen werden kann. Bei der Destillation nach der Trocknung mit Chlorcalcium ging es jetzt vollständig bei 100°—102° (corr.) über. Die Analyse führte zur Formel $C_5H_{10}O$:

0·2097 Grm. Substanz gaben 0·5346 Grm. CO_2 und 0·2201 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C.....	69·53	69·77
H.....	11·66	11·63
O.....	—	18·60
		100·00

Zusammensetzung wie Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Methylpropylketon ist. Er ist nicht fähig sich mit Brom zu verbinden, noch ammoniakalische Silberlösung zu reduciren. Um die Oxydationsproducte kennen zu lernen, wurden 0·46 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit 8percentiger Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure auf 100° erhitzt. Nach der Oxydation wurde abdestillirt, das saure Destillat mit Soda gesättigt und etwas unoxydirt gebliebene Substanz abdestillirt, endlich aus dem rückständigen Natriumsalz die Säuren mittelst Phosphorsäure wieder frei gemacht und abdestillirt. Um die gemengten Säuren zu trennen, wurden sie in Silbersalz verwandelt, mit circa $^1/_4$ der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und destillirt, wodurch die schwächste Säure, die zugleich das schwerst lösliche Silbersalz gibt, in Freiheit gesetzt wird. Wir führten nun die abdestillirte Säure in Silbersalz über, liessen krystallisiren (Fract. I) und gossen die Mutterlauge zu dem aus Chlorsilber und organisch saurem Silbersalz bestehenden Destillationsrückstand, der nun wieder mit einer gleichen Menge Salzsäure wie früher versetzt und destillirt wurde. In dieser Weise fortfahrend, verschafften wir uns vier Fractionen Silbersalz, für deren Herstellung zugleich die Methode der fractionirten Sättigung und die ungleiche Löslichkeit der Silbersalze in für die Trennung der Säuren günstigster Weise angewendet worden war.

Die Silberbestimmungen ergaben:

Fraction I (enthaltend die schwächste Säure, die das schwerst lösliche Silbersalz gibt) 0·1416 Grm. Silbersalz lieferten 0·0854 Grm. Silber enthalten also 60·31 Percent.

Propionsaures Silber verlangt 59.67 Percent Silber.

Fraction IV (enthaltend die relativ stärkste Säure, die das leichtest lösliche Silbersalz gibt) 0·348 Grm. Silbersalz lieferten 0·2216 Grm. Silber, enthalten also 63·68 Procent.

Essigsaures Silber verlangt 64·67 Procent Silber.

Diese Resultate rechtfertigen den Schluss, dass die ketonartige Substanz $C_5H_{10}O$ bei ihrer Oxydation Essigsäure und Propionsäure geliefert hat und nichts anderes als Methylpropylketon ist. Wir glauben, dass derselbe Körper auch bei der Oxydation des Methyläthylacroleïns mit Chromsäuremischung

entsteht, wofür wir Indicien beobachtet haben, und überhaupt ein constantes Product der Oxydation ist.

Das Calciumsalz, von dem oben das lediglich aus Methylpropylketon und der Oxydation entgangenem Methyläthylacroleïn bestehende neutrale Öl abdestillirt worden war, musste vornehmlich die in Wasser nicht leicht lösliche und mit Wasserdampf flüchtige Säure enthalten. Die Lösung des Salzes wurde vom überschüssigen kohlensaurem Kalk abfiltrirt und lieferte schöne bräunliche prismatische Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem sie viel leichter löslich sind als in kaltem, oder noch besser aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Beim Kochen der Salzlösung entweicht etwas Säure, was sich schon durch den Geruch kund gibt, und die Flüssigkeit nimmt meist eine gelbliche Färbung an, die von Verunreinigungen herkommt.

Die letzte Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisiren des Calciumsalzes übrig blieb, war sehr dicklich und erstarrte zuletzt zu einer gelben, undeutlich krystallinischen Masse.

Das schön krystallisirte, farblos erhaltene Calciumsalz, welches in kaltem Wasser nicht leicht löslich ist, wurde mittelst der Pumpe abgesaugt, zwischen Filterpapier sorgfältig ausgepresst und der Analyse unterworfen, welche zur Formel $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 4H_2O$ führte.

I. 0·4307 Grm. gaben bei der Verbrennung 0·6468 Grm. CO_2, 0·301 Grm. H_2O und 0·0955 Grm. Asche, die beim nachträglichen heftigen Glühen 0·0227 Grm. CO_2 verlor und 0·0728 Grm. CaO hinterliess.

II. 0·3251 Grm. gaben bei der Verbrennung 0·4847 Grm. CO_2, 0·2367 Grm H_2O und 0·0795 Grm. Asche, die beim nachträglichen heftigen Glühen 0·024 Grm. CO_2 abgab und 0·0555 Grm. CaO hinterliess.

III. 0·3437 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·072 Grm. H_2O, erlitten darauf bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr (die erhitzte Substanz wird von Wasser nicht benetzt und löst sich daher nur äusserst langsam darin auf) und lieferten mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht 0·136 Grm. $CaSO_4$.

IV. 0·4377 Grm. zwischen Papier ausgepresstes Calciumsalz aus einer anderen mit freiem Sauerstoff durchgeführten Oxydationsoperation gaben bei der Verbrennung 0·6763 Grm. CO_2, 0·2977 Grm. H_2O und 0·0743 Grm. Asche, deren Gewicht auch bei nachträglichem heftigem Glühen sich nicht änderte, die daher aus reinem CaO bestand.

V. 0·2222 Grm. desselben Präparates wie in IV verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0465 Grm. H_2O, erlitten dann bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr und lieferten mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht 0·0881 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	42·39	42·67	—	42·14	—
H	7·76	8.09	—	7.56	—
Ca	12·07	12·19	11·64	12·12	11·66
H_2O	—	—	20·95	—	20·93

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 4H_2O$
C	42·40	42·60
H	7·80	7·69
Ca	11·94	11·83
H_2O	20·94	21·30

Aus dem Calciumsalz gelingt es leicht durch Zerlegung mittelst verd. Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther die Säure $C_6H_{10}O_2$ frei zu machen, die eine ölige Flüssigkeit von schwachem angenehmen Geruch darstellt und sich unzersetzt destilliren lässt. Wir werden sie in einem späteren Capitel genauer beschreiben, und wollen hier nur constatiren, dass sie offenbar mit der öligen Säure identisch ist, die wir bei der Chromsäure-Oxydation erhalten und auf deren Zusammensetzung entsprechend $C_6H_{10}O_2$ wir dort aus der Metallbestimmung eines Bariumsalzes geschlossen haben.

Ihrer Constitution nach ist die neue Säure als α Methyl-β Äthyl-Acrylsäure zu betrachten, könnte vielleicht auch als Homotiglinsäure bezeichnet werden, um an die Ähnlichkeit mit der homologen Tiglinsäure, die als α Methyl-β Methyl-Acrylsäure aufgefasst werden kann, zu erinnern.

Nach dem Auskrystallisiren des Calciumsalzes der Säure $C_6H_{10}O_2$ blieb, wie schon oben erwähnt, eine dickliche, zuletzt erstarrende Mutterlauge übrig, deren Menge nicht bedeutend war. Zu ihrer Untersuchung machten wir die als Calciumsalze darin enthaltenen Säuren durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure frei und schüttelten mit Äther aus. Die ausgezogenen Säuren

wurden nach Beseitigung des Äthers der Destillation unterworfen und erwiesen sich als ein Gemenge von öliger, hoch siedender Methyläthylacrylsäure und unter 150° siedenden flüchtigen fetten Säuren, deren Geruch sowohl wie Siedepunkt auf Abwesenheit aller höheren Säuren als Propionsäure schliessen liess. Wir begnügten uns in diesem Falle mit dem Nachweis, dass die höchste der hier vorhandenen fetten Säuren Propionsäure war. Zu diesem Zwecke wurde die von 135° bis 145° siedende Fraction (zwischen 145° und 200° ging nur mehr sehr wenig über) zu $^1/_4$ mit Soda gesättigt und die frei gebliebene Säure abdestillirt, das Destillat wieder mit der gleichen Menge Soda versetzt und abdestillirt, und das nunmehr erhaltene Destillat, — das von Ameisensäure und Essigsäure so ziemlich frei sein musste, weil diese Säuren stärker sind als Propionsäure und bei der obigen Behandlung als Natriumsalze im Rückstand bleiben, — durch Digestion mit kohlensaurem Silber in Silbersalz verwandelt. Aus der heissen Silbersalzlösung liessen wir eine erste Fraction auskrystallisiren, die also, falls das Salz noch nicht ganz rein war, jedenfalls die höchste Säure, auf die wir eben ausgingen, enthalten musste, und krystallisirten diese erste Fraction nochmals um, um die neuerdings erhaltene erste Fraction zur Analyse zu verwenden.

0·3866 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·2302 Grm. Ag, enthalten also 59·54 Procent Silber.

Propionsaures Silber Ag $C_3H_5O_2$ enthält 59·67 Procent Silber.

Mit Vorstehendem ist die Untersuchung des beim Schütteln des ursprünglichen Oxydationsproductes mit Äther und Wasser in den Äther übergegangenen Theiles beendet, und lassen wir nun die Versuche folgen, die wir mit der wässerigen Lösung ausgeführt haben.

Dieselbe wurde über Schwefelsäure und Stücken festen Ätznatrons bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung im Vacuum überlassen. Es hinterblieb als Verdunstungsrückstand eine sehr dicke braune Flüssigkeit, die in Wasser gelöst und noch ein zweites Mal in gleicher Weise verdunstet wurde. Der Rückstand sah ganz ebenso aus wie nach der ersten Verdunstung und

zeigte namentlich keine Spur von Krystallisation. Auch intensive Kälte (durch Abkühlen mit Kohlensäureschnee), oder Behandlung mit Äther, in dem die dicke Flüssigkeit sich langsam auflöste, brachte in dieser Beziehung keine Änderung hervor. Erst nach etwa 6 Monaten des ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur traten einzelne kleine doch wohl ausgebildete prismatische Kryställchen darin auf, die allmählig zunahmen, doch immer nur einen kleinen Theil des Productes darstellten. Wir halten den hier erhaltenen Rückstand, der stark saure Reaction zeigte, für identisch mit der früher erwähnten fixen Säure, die bei der Destillation mit Wasserdampf des in Äther gelösten Theiles des rohen Oxydationsproductes im Rückstand geblieben war, und werden in dem folgenden Capitel „fixe Säure“ über die Producte beiderlei Ursprunges gemeinsam berichten.

Bei der Verdunstung der wässerigen Lösung über Ätznatron und Schwefelsäure mussten ausser Wasser auch alle gelösten flüchtigen Substanzen, in diesem Falle die bei der Oxydation entstandenen flüchtigen Säuren, abdunsten und vom Natron und der Schwefelsäure aufgenommen werden. Wir haben bei der Oxydationsoperation, deren Gang wir im Vorstehenden dargelegt haben, die flüchtigen Säuren nicht untersucht, weil wir über deren Natur durch eine frühere, freilich unter etwas anderen und zwar ungünstigeren Umständen angestellte Untersuchung bereits vollständigen Aufschluss erlangt hatten. Wir hatten damals das durch Einwirkung von Sauerstoffgas auf Methyläthylacroleïn erhaltene Product unmittelbar, ohne es durch die Behandlung mit Äther und Wasser in zwei Theile zu spalten, über reines festes Ätznatron unter eine Glocke hingestellt und der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Dies Verfahren ist minder zweckmässig als das oben dargelegte, nicht nur weil der Verdunstungsrückstand (fixe Säure, Methyläthylacrylsäure und nicht oxydirtes Methyläthylacroleïn) hartnäckig flüchtige Säuren zurückhält, wodurch dessen Untersuchung und Zerlegung in reine Producte erschwert wird, sondern auch weil neben den flüchtigen Säuren auch Methyläthylacrylsäure sowie etwas Methyläthylacroleïn abdunstet und die vom Ätznatron aufgenommenen flüchtigen fetten Säuren verunreinigt, so dass ihre Tren-

nung und sichere Identificirung erheblich mehr Schwierigkeiten bietet. Der folgende Nachweis dürfte gleichwohl als befriedigend erachtet werden.

Das Ätznatron, über welchem die Verdunstung des oxydirten Methyläthylacroleïns erfolgt war, war braun geworden und schied beim Lösen etwas Harz ab. Ohne Rücksicht darauf wurde es mit verd. Schwefelsäure übersättigt und destillirt, wobei neben schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure etwas braunes Harz (vielleicht aus verdunstetem Methyläthylacroleïn entstanden) zurückblieb.

Von dem wässerigen saurem Destillat, in dem Öltröpfchen sichtbar waren, wurde, nachdem es gut durchgeschüttelt worden war, $^1/_{10}$ weggenommen, durch Digestion mit kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler in neutrales Calciumsalz verwandelt und dieses den übrig gebliebenen $^9/_{10}$ Säure wieder zugesetzt, worauf durch Destillation die freie Säure vom Calciumsalz (das nun die stärkste Säure enthalten musste) getrennt wurde.

Aus dem rückständigen Calciumsalz wurden durch Auflösen und Concentriren schöne Krystalle gewonnen, die zwischen Papier ausgepresst, gepulvert und für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0·2496 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0·2578 Grm. $CaSO_4$ woraus sich ein Gehalt von 30·38 Procent Ca berechnet.

Ameisensaures Calcium enthält 30·77 Procent Ca.

Das analysirte Salz zeigte ausserdem mit salpetersaurem Silber, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, conc. Schwefelsäure alle Reactionen der Ameisensäure, die daher mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Die vom Calciumsalz abdestillirte Säure, die jedenfalls noch reichlich Ameisensäure enthielt, wurde zu $^4/_9$ mit kohlensaurem Kalk abgesättigt und dann abdestillirt. Das rückständige Calciumsalz mit Phosphorsäure zerlegt und destillirt, lieferte ein saueres Destillat, das in Silbersalz verwandelt wurde, wobei starke Reduction eintrat. Das erhaltene Silbersalz liessen wir successive in sechs Fractionen krystallisiren. Die ersten fünf Fractionen waren ganz gleichartig und zeigten das Aussehen von essigsaurem Silber; nur die kleine letzte Fraction zeigte ein etwas anderes Aussehen, offenbar weil sehr kleine Mengen eines fremden

(propionsauren) Silbersalzes sich allmählig in der Mutterlauge häuften und daher die letzte Fraction verunreinigten. Wir begnügten uns mit der Analyse der ersten Fraction.

0·1823 Grm. des im Vacuum getrockneten Silbersalzes gaben 0·1175 Grm. Ag, enthalten also 64·45 Procent Silber.
Essigsaures Silber enthält 64·67 Procent Silber.

Nachdem so der Nachweis der Essigsäure geführt war, galt es in der zuletzt vom Calciumsalz abdestillirten Säure, welche die Hälfte der gesammten ursprünglichen Säure ausmachte und voraussichtlich wohl kaum Ameisensäure aber noch reichlich Essigsäure enthalten konnte, die letztere Säure möglichst zu eliminiren und auf Anwesenheit noch anderer Säuren zu prüfen. Zu diesem Zweck neutralisirten wir zur Hälfte mit kohlensaurem Kalk, destillirten die frei gebliebene Säure ab und schüttelten sie vier Mal successive mit kleinen Mengen Äther aus. Der ätherische Auszug hinterliess nach Beseitigung des Äthers eine ölige Säure, die nachdem sie mit Wasser einige Mal gewaschen worden war, Verhalten und Eigenschaften der Methyläthylacrylsäure zeigte (das Calciumsalz war in kaltem Wasser nicht leicht löslich, krystallisirte in den ziemlich characteristischen kugeligen Warzen, gab mit Bleinitrat einen weissen, mit Kupferacetat einen himmelblauen Niederschlag).

Die mit Äther gewaschene wässerige Säure wurde nun, um zur schwächsten der in Wasser löslichen flüchtigen Säuren zu gelangen, zu $^1/_3$ mit Soda gesättigt und davon abdestillirt, endlich das Destillat wieder zur Hälfte mit Soda gesättigt und abermals abdestillirt. Dies letzte Destillat mit kohlensaurem Kalk gesättigt, lieferte ein krystallinisches Calciumsalz, dessen Calciumgehalt bestimmt wurde.

0·2206 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·1632 Grm. $CaSO_4$, enthalten also 21·76 Procent Ca.
Die Rechnung verlangt für propionsaures Calcium 21·50 Procent Ca.

Die Übereinstimmung der Analyse mit der Rechnung ist in diesem Falle für das Vorhandensein von Propionsäure beweisend, weil weder hier noch in den zahlreichen parallelen, die flüchtigen Säuren betreffenden Untersuchungen, die wir

ausführten, das mindeste Indicium, das auf Buttersäure oder sonst eine höhere Fettsäure hingewiesen hätte, aufgefunden worden ist.

Die Prüfung auf flüchtige Säuren ist damit abgeschlossen.

Fixe Säure. Bei dem vorstehend dargelegten Gang der Untersuchung wurde nach Schütteln des rohen Oxydationsproductes mit Äther und Wasser sowohl in der ätherischen wie in der wässerigen Lösung eine in Wasser lösliche, fixe (wenn auch gegenüber Wasserdampf vielleicht nicht absolut fixe) Säure gefunden. Beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung hinterblieb sie in dem einen wie in dem anderen Fall als eine sehr dicke bräunliche Flüssigkeit, die auch bei langem Stehen an der Luft oder im Vacuum nicht eintrocknete, sich in Äther wie in Chloroform löslich erwies, beim Abkühlen mit Kältemischung oder selbst mit Kohlensäureschnee nicht krystallinisch erstarrte, sondern nur stockte, und nach längerem Stehen (meistens erst im Laufe von Monaten) kleine Kryställchen, doch stets nur in geringer Menge abschied.

Wenn man die durch Abdampfen in der Wärme oder auch Verdunsten im Vacuum erhaltene dickflüssige Säure wieder in Wasser löst, so beobachtet man fast immer die Abscheidung einer weichen harzartigen, manchmal auch öligen Substanz, die übrigens in Wasser nicht ganz unlöslich und in der conc. Säure offenbar leicht löslich ist. Sie zeigt selbst das Verhalten einer Säure und liefert mit Alkalien, wie mit Baryt oder Kalk lösliche Salze. Diese harzartige Säure dürfte hauptsächlich wohl von dem braunen Harz herstammen, das neben fixer Säure im Rückstand bleibt, wenn man das rohe Oxydationsproduct oder nach Schütteln mit Äther und Wasser, dessen ätherische Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Die Hartnäckigkeit, mit der die harzartige Säure die lösliche fixe Säure begleitet, erweckt sogar den Gedanken, dass vielleicht eine Beziehung zwischen beiden in der Weise stattfindet, dass die eine aus der anderen unter Umständen entstehen kann. Wie dem auch sei, die Trennung bietet jedenfalls Schwierigkeit. Wir haben versucht, der wässerigen Lösung der fixen Säure durch Schütteln mit Äther die harzartige Säure zu entziehen, haben aber keine befriedigende Trennung auf diese Weise erreicht.

Die einzige Substanz, die wir direct rein erhalten konnten, waren die früher erwähnten Krystalle, die sich aus der dicklichen Säure meist erst nach langer Zeit abscheiden und die etwas schneller zu beschaffen, manchmal durch einen mässigen Ätherzusatz und Stehenlassen in verschlossenem Gefäss gelang. Neben der harzartigen, wenig löslichen und der krystallinischen löslichen Säure muss aber mindestens noch eine dritte fixe Säure angenommen werden, die in Wasser leicht löslich ist und die wir bisher nur als gummiartige Masse erhalten haben. Wir versuchten die krystallinische Säure von ihren nicht krystallisationsfähigen Begleitern, die vielleicht auf die Krystallisation einen hemmenden Einfluss üben, durch Dialyse zu trennen, doch ohne Erfolg. Dagegen gelang uns eine annähernde Trennung, indem wir das Gemenge der fixen Säuren in Natriumsalz überführten und dann durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure, jedesmaliges Abdunsten zur Trockne und Ausziehen mit Äther eine Reihe von Säurefractionen darstellten. Die auf diese Weise zuletzt erhaltenen Fractionen (welche die stärkere Säure enthalten mussten) lieferten reichlich Krystalle, während die erst erhaltenen Fractionen dicke Flüssigkeiten darstellten, die auch durch Aussaat von Krystallen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Als wir jedoch diese nicht krystallisirenden Säurefractionen durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk in Salz überführten, bemerkten wir, dass bei längerer Digestion auf dem Wasserbade ein schwerlösliches krystallinisches Salz zur Ausscheidung kam, auf das wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen werden und von dem wir einstweilen nur die Zusammensetzung $Ca(C_6H_9O_3)_2$ angeben. Die diesem Salz entsprechende Säure unterscheidet sich demnach von der krystallinischen fixen Säure, deren Beschreibung hier folgt, nur durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers.

Was nun die krystallinische fixe Säure anlangt, mag dieselbe durch spontane Krystallisation aus dem Rohproduct oder durch die beschriebene Methode der fractionirten Abscheidung erhalten worden sein, so gelingt es leicht dieselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser und Auspressen zwischen Filterpapier rein zu erhalten. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel einer Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$ entsprechen.

0·1795 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·3186 CO_2 und 0·1377 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
C	48·41	48·65
H	8.52	8.11
O	—	43·24
		100·00

Diese Säure kann als eine Glycerinsäure entsprechend dem früher beschriebenen Hexenylglycerin betrachtet werden. Sie ist farblos und löst sich in Wasser vollständig klar (ohne harzige oder ölige Abscheidung) auf. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 150°7 (corr.) gefunden wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 2°5 betrug. Bei einer Partie Säure von einer anderen Darstellung wurde der Schmelzpunkt zu 151°—152°5 (corr.) gefunden. Beim Schmelzen tritt keine Zersetzung ein; die geschmolzene Substanz erstarrt zu schönen mikroskopischen Tafeln und Prismen und zeigt bei neuerlichem Erhitzen wieder genau denselben Schmelzpunkt wie früher. So lang die Krystalle noch nicht ganz rein sind, zeigen sie einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Form und Aussehen der Krystalle, wenn sie aus der unreinen dickflüssigen Säure sich allmählich ausscheiden, können ziemlich verschiedenartig sein. Wir haben manchmal feine Nadeln oder Nadelbüschel, die wie Ähren aussahen, andere Male ziemlich gut ausgebildete vierseitige Prismen, häufig abgerundete und deshalb wenig characteristische Formen beobachtet.

Aus der krystallinischen Säure haben wir durch Digestion mit kohlensaurem Kalk ein Salz dargestellt, das manchmal sofort, manchmal erst bei längerem Stehen krystallisirte. Das krystallinische Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt und die erhaltene weisse krümmelige Masse behufs der Analyse zwischen Papier ausgepresst.

I. 0·1544 Grm. abgepresstes Calciumsalz verloren im Vacuum 0·0163 Grm. H_2O und lieferten dann bei der Verbrennung 0·2029 CO_2, 0·0824 H_2O und 0·03 Asche, welche bei nachträglichem heftigen Glühen 0·0076 CO_2 abgab und 0·0224 CaO hinterliess.

II. 0·3373 Grm. abgepresstes Calciumsalz einer anderen Darstellung gaben bei der Verbrennung 0·4263 CO_2, 0·2141 H_2O und 0·0792 Asche, welche bei nachträglichem heftigen Glühen 0·0299 CO_2 abgab und 0·0493 CaO hinterliess.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$
C.....	37·18	36·89	37·11
H.....	7·10	7·05	7·22
Ca...	10·36	10·44	10·31
H_2O	10·56		13·92

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Die ungenaue Übereinstimmung bei der directen Krystallwasserbestimmung kommt daher, dass das Salz nur schwer und unvollständig sein Wasser im Vacuum abgibt; auch ist das getrocknete Salz sehr hygroskopisch.

Die Lösung des Calciumsalzes gab weder mit Bleinitrat noch mit Kupferacetat, noch mit Silbernitrat Niederschläge. Beim längeren Erhitzen mit dem letzteren Reagens entstand allmählig ein Silberspiegel, wobei ein Geruch ähnlich dem bei der Acetaldehydreaction auftrat.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, hat die Oxydation mit Sauerstoffgas zu denselben Resultaten geführt wie die mit Chromsäuremischung. Wenn uns nur im ersten Fall der sichere Nachweis des Methylpropylketons gelungen ist, so liegt dies wohl nur daran, dass wir mit viel grösseren Mengen gearbeitet haben als bei den Chromsäureoxydationen.

Dass auch Silberoxyd mit Wasser als oxydirendes Agens angewandt dieselben Oxydationsproducte liefert, ist bereits oben erwähnt worden, und dürfte es nach dem Mitgetheilten nicht mehr nöthig sein, den Gang der Untersuchung und die dabei erhaltenen Resultate darzulegen.

Discussion der Resultate. Die bei der Oxydation des als Methyläthylacrolein bezeichneten, durch Condensation von zwei Mol. Propionaldehyd entstandenen Productes $C_6H_{10}O$ erhaltenen Resultate sind geeignet die Constitution dieses Körpers vollständig aufzuklären. Von den 8 Eingangs für ihn aufgestellten Formeln lassen sich 7 mit den Oxydationsresultaten nicht vereinbaren; dagegen steht eine, nämlich die dort angeführte Formel III, mit diesen Resultaten so vollständig in Übereinstimmung, dass sich dieselben aus der durch III ausgedrückten Constitution ohne Weiteres ableiten lassen. Da dieselbe Formel III auch von der Reduction und von allen sonst beobachteten Eigenschaften und

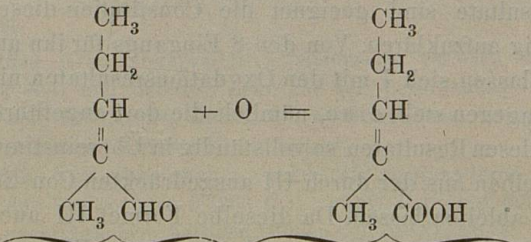
Reactionen des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ in befriedigendster Weise Rechenschaft gibt, so betrachten wir dieselbe als sicher festgestellt.

Um klare Einsicht in den Oxydationsprocess zu gewinnen, muss man sich gegenwärtig halten, dass das Methyläthylacroleïn ein ungesättigter Aldehyd ist und als solcher der Wirkung des Sauerstoffes zwei Angriffspunkte darbietet. In viel geringerem Grade gilt dies wohl auch von denjenigen gesättigten Aldehyden, deren Adehydkette CHO mit einem tertiären CH in Verbindung steht (z. B. Isobutyraldehyd oder der oben beschriebene Capronaldehyd); die Mehrzahl der gesättigten Aldehyde jedoch und namentlich die normalen werden lediglich nur an einer Stelle vom Sauerstoff angegriffen.

Gerade wie bei der früher beschriebenen Reduction der nascirende Wasserstoff einerseits auf die Aldehydkette einwirkt und dadurch den ungesättigten Alkohol $C_6H_{12}O$ liefert, anderseits an der Stelle der doppelten Bindung wirkt und dadurch Capronaldehyd gibt, der theilweise weiter in gesättigten Alkohol $C_6H_{14}O$ verwandelt wird, — so findet auch die Oxydation des Methyläthylacroleïns entweder an der Aldehydkette statt und liefert dann die ungesättigte Methyläthylacrylsäure, oder an der Stelle der doppelten Bindung, wodurch das Molecül gesprengt wird und zu Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure zerfällt. Durch gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffes an beiden Stellen kann Dioxycapronsäure entstehen. Endlich ist die Bildung des Methylpropylketons leicht zu begreifen, wenn auch vorläufig nicht feststeht, ob dabei der Angriff der Sauerstoffes erst an der einen oder der anderen Stelle des Molecüles statthat.

Folgende Gleichungen geben ein Bild von den neben einander verlaufenden Processen:

1)



α Methyl-β Äthyl-Acroleïn α Methyl-β Äthyl-Acrylsäure.

2) $CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CHO + 4O + H_2O = \underbrace{CH_3-CH_2-COOH}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{CH_3-COOH}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{HCOOH}_{\text{Ameisensäure}}$

3) $CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CHO + 2O + H_2O = CH_3-CH_2-CHOH-C(CH_3)(COOH)$

Dioxycapronsäure
(Methyl-oxypropyl-oxyessigsäure).

4) $CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CHO + 2O = CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + CO_2$

Methylpropylketon

Die Gleichung 4) wird vielleicht verständlicher, wenn man sich den Hergang in folgender Weise vorstellt:

$CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CHO + H_2O = CH_3-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CHO$

$CH_3-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CHO + 2O = CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + H_2O + CO_2$

Die Intervention der Elemente des Wassers in den Gleichungen 2) und 3) kann auffallend erscheinen, insofern zwar bei der Chromsäureoxydation Wasser in Überfluss zugegen war, dagegen bei der Sauerstoffoxydation mit trockenen Materialien gearbeitet wurde. Allein abgesehen davon, dass wir im letzteren Falle keinen besonderen Werth auf vollständigen Ausschluss von Feuchtigkeit gelegt haben, kann auch Wasser durch den Oxydationsprocess selbst geliefert worden sein. Nascirende Ameisensäure konnte theilweise zu Wasser und Kohlensäure oxydirt werden. Die harzigen, wenig löslichen und anderseits die löslichen doch nicht krystallinischen Producte, welche als constante Begleiter der krystallisirten Dioxycapronsäure, die stets nur in kleiner Menge erhalten wird, auftreten, können möglicherweise einer Wasserabspaltung ihre Entstehung verdanken.

Methyläthylacrylsäure.

Die Trennung dieser Säure in Form eines wohl krystallisirten Calciumsalzes von den übrigen Oxydationsproducten ist im vorstehenden Capitel beschrieben worden. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewinnt man die Säure als eine in Wasser wenig lösliche ölige Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung destilliren lässt und bei etwas erniedrigter Temperatur krystallisirt. Diese beiden Eigenschaften lassen sich zweckmässig zu ihrer völligen Reindarstellung benützen.

Geht man von einem annähernd reinem Calciumsalz aus, so ist die Destillation für die Reinigung der in Freiheit gesetzten Säure nicht von nöthen. Es genügt sie bei 0° krystallisiren zu lassen, den flüssig gebliebenen, minder reinen Theil abzugiessen, die Krystalle zwischen Filterpapier auszupressen, darauf zu schmelzen, wieder erstarren zu lassen, auszupressen u. s. f. bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr verrückt und die Eigenschaften der bei theilweisem Erstarren abgegossenen flüssigen Partie mit denen der krystallisirten zusammenfallen.

Wenn das zur Darstellung der Säure verwendete Calciumsalz minder rein ist, so empfiehlt es sich, die daraus abgeschiedene Säure, deren Erstarrungspunkt selbst durch einen kleinen Gehalt an flüchtigen fetten Säuren stark herabgedrückt wird, erst durch

Destillation zu reinigen, wodurch flüchtige fette Säuren und kleine Mengen harziger Substanzen, die bei der Destillation im Rückstande bleiben, beseitigt werden, und dann zur Ergänzung der Reinigung dem obigen Krystallisationsverfahren, mit Anwendung der theilweisen Erstarrung und des Auspressens der Krystalle zwischen Papier, zu unterwerfen.

Durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln lässt sich die Reinigung der Säure nicht bewerkstelligen, denn sie ist in Wasser zu wenig löslich (ausserdem mit Wasserdampf flüchtig), anderseits in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol dermassen leicht löslich, dass erst die letzten Tropfen der verdunstenden Lösung krystallisiren. Auch wässeriger Alkohol ist für diesen Zweck nicht brauchbar, weil eine damit bereitete Lösung sich sowohl beim Abkühlen als beim Verdunsten über Schwefelsäure in zwei Schichten spaltet.

Die Zusammensetzung der Säure ist durch folgende Analysen festgestellt, die zur Formel $C_6H_{10}O_2$ führen:

I. 0·3309 Grm. eines nichtdestillirten, bloss durch fractionirtes Schmelzen und Auspressen gereinigten Productes, das einen Stich ins Gelbliche zeigte, durch Liegen über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0·7618 Grm. CO_2 und 0·2618 Grm. H_2O.

II. 0·2533 Grm. eines rein weissen, durch Destillation, dann Krystallisation und Auspressen gereinigten, über Schwefelsäure getrockneten Productes gaben 0·586 Grm. CO_2 und 0·2033 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II	$C_6H_{10}O_2$
C	62·79	63·09	63·16
H	8·79	8·92	8·77
O	—	—	28·07
			100·00

Die Methyläthylacrylsäure krystallisirt in farblosen, grossen Prismen, über welche Herr Prof. v. Lang uns Folgendes mitgetheilt hat:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·4087 : 1 : 0·3847$; $ac = 104° 38'$.

Beobachtete Formen: 110, 011.

Habitus: prismatisch durch Vorherrschen der Flächen 110.

Der für Verschiebung des Thermometer-Nullpunktes corrigirte Schmelzpunkt wurde bei 24°4 gefunden.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der geschmolzenen Substanz bei 25° (corr.) ergab 0·9812 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 750 Mm. wurde bei 213° gefunden, wobei die berücksichtigte Fadencorrection 5°7 ausmachte.

Der Geruch der Säure ist sehr charakteristisch, ziemlich angenehm, kaum sauer, von dem der niederen fetten Säuren völlig verschieden, dagegen einigermassen ähnlich dem der Methylpropylessigsäure.

Wir haben das Calciumsalz der Säure $Ca(C_6H_9O_2)_2+4H_2O$ schon früher beschrieben und auch erwähnt, dass dasselbe in Wasser oder wässerigem Alkohol sehr viel leichter löslich in der Hitze als in der Kälte ist, sowie dass seine Lösung beim Kochen etwas Säure abgibt. Die Lösung des reinen Salzes färbt sich beim Kochen nicht, ja wir haben uns überzeugt, dass sie im zugeschmolzenen Rohr selbst höhere Temperatur und lange Einwirkung der Hitze ohne tiefer greifende Zersetzung verträgt.

Eine Calciumsalzlösung durch 40 Stunden auf 110—120°, dann durch 20 Stunden auf 150° erhitzt, blieb farblos und unverändert; auch konnten wir die unveränderte Methyläthylacrylsäure wieder daraus abscheiden.

Das Aussehen des auskrystallisirenden Calciumsalzes kann nach Umständen ziemlich verschieden sein. Häufig, namentlich wenn es aus nicht ganz reinen Lösungen sich abscheidet, beobachtet man ziemlich charakteristische harte, halbkugelförmig auf der Glaswand aufsitzende Krystallwarzen. In anderen Fällen nimmt man gut ausgebildete Prismen oder feine seideglänzende Nadeln wahr, die oft radial von einzelnen Punkten auslaufen.

Das Silbersalz haben wir durch Digestion der freien Säure mit viel Wasser und überschüssigem Silbercarbonat im Wasserbade dargestellt, wobei nur eine geringe Reduction eintrat. Aus der heissen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Salz in Nadeln und Blättchen, die auf einer Thonplatte abgesaugt, dann im Vacuum über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verloren. Es entsprach der Formel $AgC_6H_9O_2$.

Erste Silbersalzfraction. 0·2878 Grm. hinterliessen beim Glühen 0·1407 Grm. Silber, enthalten also 48·89 Proc. Ag.

Letzte Salzfraction. 0·1207 Grm. hinterliessen beim Glühen 0·0592 Grm. Silber, enthalten also 49·05 Proc. Ag.

Für $AgC_6H_9O_2$ berechnen sich 48·87 Proc. Ag.

Wir haben folgende Reactionen noch beobachtet: Die Calciumsalzlösung der Methyläthylacrylsäure gibt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Reduction löst und beim Erkalten sich in Form feiner Krystallblättchen wieder ausscheidet, — mit Bleinitrat einen weissen, sich bald zu Klumpen ballenden Niederschlag, der sowohl im Überschuss von Bleinitrat, als anderseits auch in Äther löslich ist, in kochendem Wasser schmilzt und theilweise auch darin sich löst, — mit Kupferacetat einen himmelblauen Niederschlag, der im überschüssigen Kupferacetat sich nicht löst, doch gibt das Filtrat vom Niederschlag beim Kochen wieder einen, wenn auch nicht sehr bedeutenden Niederschlag; beim Kochen mit Wasser löst sich der Kupferniederschlag nicht auf, erleidet auch keine Reduction, dagegen löst er sich in überschüssigem essigsaurem Calcium auf. Wenn daher methyläthylacrylsaures Calcium mit den Salzen der niedrigen fetten Säuren gemengt ist, so hängt es nur vom Verhältniss ab, ob ein Zusatz von Kupfersalz noch bei gewöhnlicher Temperatur, oder zwar nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur aber noch beim Aufkochen, oder endlich weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag hervorbringt.

Das methyläthylacrylsaure Calcium gibt ferner mit Zinkacetat einen weissen, — mit Ferridchlorid einen rothen anfangs öligen Niederschlag (möglicherweise ein Gemenge von öliger freigewordener Säure mit basischem Salz.)

Die Säure vermag sich additionell mit Brom zu verbinden.

Reduction der Methyläthylacrylsäure. Für die Constitution der Säure schien es von Interesse zu ermitteln, ob sie fähig sei, direct Wasserstoff aufzunehmen und ob dabei dieselbe Capronsäure entstehe, die von uns aus dem Methyläthylacroleïn auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Reduction zu Capronaldehyd und Hexylalkohol und dann Oxydation dieser Reductionsproducte erhalten worden ist.

Wir haben die Reduction in zweierlei Weise, einmal in kleinem Massstabe mit Bromwasserstoff und Zink, das andere Mal mit Jodwasserstoff durchgeführt und in beiden Fällen Capronsäure erhalten. Im ersteren Falle wurde die Methyläthylacrylsäure (das angewandte Präparat war nicht ganz rein und blieb daher auch in der Kälte flüssig) mit Bromwasserstoffgas in der

Kälte gesättigt, dann mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und Zinkdrehspänen behandelt, endlich das Product unter Wasserzusatz abdestillirt. Es ging ein Öl nebst sauerem Wasser über. Das Destillat wurde zunächst in Calciumsalz später in Silbersalz verwandelt. Das Calciumsalz wurde in Form von Krystallspiessen erhalten, die anders aussehen, als das methyläthylacrylsaure Calcium und viel leichter in kaltem Wasser löslich waren als dieses. Das Silbersalz wurde beim Erkalten seiner heissen Lösung in Form voluminöser weisser Flocken gewonnen, die sich unter dem Mikroskop als aus schönen langen Nadeln zusammengesetzt zeigten. Beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Silber sowie beim Abdampfen der Silbersalzlösung wurde keine Reduction beobachtet.

0·2382 Grm. Silbersalz, das früher auf einer porösen Thonplatte gelegen war, nahm im Vacuum nicht mehr an Gewicht ab und hinterliess beim Glühen 0·115 Grm. enthielt also 48·28 Proc. Silber.

Capronsaures Silber $AgC_6H_{11}O_2$ enthält 48·43 Proc. Silber.

Die Calciumsalzlösung dieser Capronsäure gab mit Kupferacetat einen blaugrünen, mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag gerade wie wir früher bei der aus Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäure beobachtet hatten.

Für die Reduction mittelst Jodwasserstoff wurde die Methyläthylacrylsäure mit einem bedeutenden Überschuss einer gesättigten wässerigen Jodwasserstofflösung, in der sie sich vollständig löste, in ein Rohr eingeschmolzen. Beim Aufbewahren schied sich nach einiger Zeit ein dunkles Öl oben ab, das vielleicht eiu Jodwasserstoffadditionsproduct sein mochte. Ohne Rücksicht darauf wurde das Rohr durch 24 Stunden auf 150—160° erhitzt, darauf der von ausgeschiedenem Jod dunkle Röhreninhalt mit Wasser stark verdünnt und destillirt, wobei ein Öl nebst sauerem Wasser und wenig Jodwasserstoff überging. Aus dem wässerigen Destillat wurde die darin gelöste ölige Säure durch nochmalige Destillation, wobei die Jodwasserstoffsäure zurückblieb, Sättigen des Destillates mit Soda, Abdampfen der Lösung und Wiederabscheiden der Säure mit Schwefelsäure gewonnen. Die Ausbeute an öliger Säure blieb hinter der theoretisch zu erwartenden, wenn die Methyläthylacrylsäure sich vollständig und ausschliesslich in

Capronsäure verwandelt hätte, erheblich zurück. Doch bestand das erhaltene Product aus reiner Capronsäure, die bei der Destillation innerhalb eines Grades überging und, im Gegensatze zu Methyläthylacrylsäure, Bromwasser nicht zu entfärben vermochte.

Die Analyse gab folgende für Capronsäure stimmende Werthe:

0·2218 Grm. lieferten 0·5057 Grm. CO_2 und 0·2064 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C	62·18	62·07
H	10·34	10·34
O	—	27·59
		100·00

Der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 743·8 Mm. wurde bei 194°7 gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5°2 betrug.

Die erhaltene Säure wurde durch Behandlung mit Calciumcarbonat in Calciumsalz verwandelt und dessen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunstet. Nachdem sich ein amorphes Salzhäutchen gebildet hatte, erstarrte beim Kratzen der Salzhaut mit einem Glasstabe die offenbar übersättigte Lösung zu einem Brei von feinen Krystallnädelchen. Dieselben entsprachen der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3H_2O$, wie folgende Analyse zeigt:

0·2912 Grm. der abgesaugten und zwischen Papier ausgepressten Krystalle verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0487 Grm. H_2O und erlitten dann im Vacuum keinen Verlust mehr.

0·3634 Grm. desselben ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·5584 Grm. CO_2, 0·2856 Grm. H_2O und 0·0978 Grm. Asche, welche bei heftigem Glühen 0·0353 Grm. CO_2 abgab und 0·0625 Grm. CaO hinterliess.

	Gefunden		Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3H_2O$
	I	II	
C	—	44·56	44·44
H	—	8·73	8·64
O	—	—	34·57
Ca	—	12·28	12·35
			100·00
H_2O	16·72	—	16·67

Eine andere Partie des Calciumsalzes wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zwischen Papier ausgepresst. Sie entsprach der Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+H_2O$.

0·2932 Grm. Calciumsalz gaben 0·5013 Grm. CO_2. 0·217 Grm. H_2O und 0·0955 Grm. Asche, welche bei heftigem Glühen 0·0372 Grm. CO_2 abgab und 0·0583 Grm. CaO hinterliess.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+H_2O$
C	50·09	50·00
H	8·22	8·33
O	—	27·78
Ca	14·20	13·89
		100·00

Das Verhalten des hier erhaltenen Calciumcapronates beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in der Wärme stimmte ganz überein mit dem des Salzes, das wir, wie früher angegeben, aus einer Capronsäure bereitet hatten, die von (durch Reduction des Methyläthylacroleïns gewonnenen) Capronaldehyd oder Hexylalkohol herstammte. Sowie dort beobachteten wir auch hier die Abscheidung einer amorphen klebrigen Haut in der Hitze, die beim Erkalten sich wieder auflöste und beim Abdampfen hinterblieb ein amorpher, firnissartiger Rückstand, der nach längerem Stehen im befeuchteten Zustande sich in ein Aggregat von Krystallnadeln verwandelte.

Nach der vorstehenden Darlegung halten wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dass die Methyläthylacrylsäure bei ihrer Reduction Capronsäure liefert und dass diese mit Rücksicht auf die beobachtete Übereinstimmung im Siedepunkt, im Verhalten des Calcium- und Silbersalzes, in den Reactionen, endlich in der Zusammensetzung des aus Alkohol krystallisirten Calciumsalzes identisch ist mit der aus den Reductionsproducten des Methyläthylacroleïns durch Oxydation gewonnenen, als Methylpropylessigsäure erkannten Capronsäure. Auffallend, jedoch unseres Erachtens nicht von entscheidender Bedeutung ist der verschiedene Krystallwassergehalt, den wir an dem aus Wasser krystallisirten Calciumcapronat verschiedenen Ursprungs ($5H_2O$ bei dem aus Capronaldehyd, — $4H_2O$ bei dem aus Hexylalkohol,

$-3H_2O$ bei dem aus Methyläthylacrylsäure dargestellten Salz) beobachtet haben. Wir können von dieser Verschiedenheit vorläufig keine Rechenschaft geben.

Bromadditionsproduct der Methyläthylacrylsäure. Wenn man in die flüssige (das ist nicht vollständig reine) Säure oder in die Schwefelkohlenstofflösung der Krystalle Brom eintropfen lässt, während man durch Wasser kühlt, so verschwindet das Brom und meist scheiden sich schon bevor alles Brom eingetragen ist, grosse weisse Krystalle des Bromadditionsproductes aus. Nebenher entsteht auch etwas HBr, doch nur in sehr geringer Menge. Mitunter krystallisirt das Product nicht, sondern bleibt auch nach völliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs und längerem Stehen flüssig, erstarrt aber sofort, wenn Kryställchen der Bromverbindung hineingeworfen werden.

Bei einer in etwas grösserem Massstabe vorgenommenen Bereitung des Additionsproductes, zu der wir eine nicht ganz reine Methyläthylacrylsäure verwendeten, erhielten wir ausser den Krystallen des Bromürs noch eine dicke gelbe Mutterlauge, die auch bei längerem Stehen nur wenig Krystalle nachträglich abschied, im Bromgehalt aber und auch im Verhalten zu Wasser sich von der krystallisirten Verbindung nur wenig unterschied. Es scheint demnach, dass unter Umständen kleine Verunreinigungen genügen können, um die Krystallisation des Bromürs (selbst in Gegenwart von Krystallen desselben) zu verhindern.

Zwischen destillirter Methyläthylacrylsäure und solcher, die niemals einer Destillation unterworfen worden ist, zeigte sich im Verhalten zu Brom sowie auch im Schmelzpunkt des erhaltenen Bromürs keinerlei Unterschied. Dadurch wird der schon früher gezogene Schluss bestätigt, dass die Methyläthylacrylsäure trotz ihres hohen Siedepunktes durch Destillation keine Veränderung erleidet.

I. 2·5497 Grm. Methyläthylacrylsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff mit Brom bis zu schwacher Rothfärbung versetzt, nahmen 3·4817 Grm. Brom auf. Nach dem Verhältniss von 2Br auf $C_6H_{10}O_2$ würden sich 3·5785 Grm. Brom berechnen.

II. 0·6803 Grm. Säure nahmen 0·9532 Grm. Brom auf, während nach der Theorie sich 0·9548 Grm. berechnen.

Das krystallinische Product wird durch Auspressen zwischen Filterpapier, Umkrystallisiren aus Äther, in dem es sehr leicht

löslich ist, und abermaliges Auspressen sehr leicht rein erhalten. Die folgenden Brombestimmungen entsprechen der Formel $C_6H_{10}O_2 . Br_2$, die nach dem Resultat der angeführten Bromadditionen zu erwarten war.

I. 0·2674 Grm. krystallisirtes Bromadditionsproduct mit Kalk geglüht, gaben 0·36604 Grm. AgBr, enthalten demnach 58·25 Proc. Brom.

II. 0·2743 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0·3768 Grm. AgBr entsprechend einem Bromgehalt von 58·45 Proc.

Die Theorie verlangt für Dibromcapronsäure $C_6H_{10}O_2Br_2$ 58·39 Proc. Brom.

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei 97°6 gefunden, wobei die Fadencorrection 1°1 betrug.

Über die Krystallform hatte Herr Professor v. Lang die Güte uns Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}9565 : 1 : 1{\cdot}5331$, $ac = 94° 36'$.

Beobachtete Flächen: 001 und 110 vorherrschend, 011 untergeordnet.

Spaltbarkeit: Unvollkommen parallel 001.

Gelegentlich einer Brombestimmung, die wir statt durch Glühen mit Kalk vielmehr durch Eintragen von festem Natriumamalgam in die wässerig-alkoholische Lösung des Bromürs durchzuführen suchten und bei der wir (vielleicht weil durch Wirkung von Wasser und Ätznatron etwas C_5H_9Br entstanden und durch Wasserstoff weggeführt worden ist) etwas zu wenig Brom (57·37 statt 58·39%) fanden, untersuchten wir auch, was für ein Reductionsproduct neben HBr gebildet worden ist.

Zu diesem Behufe wurde das Filtrat vom AgBr mit Äther ausgeschüttelt und dadurch ein Öl ausgezogen, das leichter war als Wasser, erhebliche Mengen von Bromwasser entfärbte und sich dadurch in ein schweres Öl verwandelte. Dies letztere mit einem Kryställchen $C_6H_{10}O_2Br_2$ versetzt, erstarrte zu einer Krystallmasse, die nach Auspressen zwischen Papier und Trocknen den Schmelzpunkt 95—96° zeigte. Aus der Bildung dieses Körpers durch Bromaddition darf mit Sicherheit geschlossen werden, dass das Hauptproduct der Reduction des Bromürs $C_6H_{10}O_2Br_2$ in weingeistiger Lösung mittelst Natriumamalgam die ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$ ist. Ob nicht neben dieser

Säure vielleicht auch Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ zugleich entsteht, bleibt vorläufig unentschieden.

Verhalten des Bromürs $C_6H_{10}O_2Br_2$ zu Wasser. Diese Reaction bot uns noch aus dem Grunde ein besonderes Interesse, als man erwarten durfte unter den Reactionsproducten eine Dioxycapronsäure anzutreffen, die mit der durch directe Oxydation von Methyläthylacroleïn in kleiner Menge erhaltenen krystallinischen Säure identisch sein konnte.

Das Bromadditionsproduct $C_6H_{10}O_2Br_2$ wurde mit der circa zwölffachen Menge Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und durch 30 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich Kohlensäure, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Das krystallinische Bromür war verschwunden und statt seiner fand sich auf dem Grund der Röhren ein schweres hellgelbliches Öl, doch in verhältnissmässig nicht sehr bedeutender Menge ausgeschieden. Ohne Rücksicht darauf wurde der gesammte Inhalt der Röhren in einen Kolben gegossen und so lange destillirt bis eine schwache Bromwasserstoffreaction im Destillate auftrat; auf den Rückstand wurde dann noch einige Male successive Wasser aufgegossen und jedesmal ein dem aufgegossenen Wasser gleiches Volumen Wasser abdestillirt.

Das Destillat besass stark sauere Reaction, die nicht von HBr herrührte, denn gerade die zuerst destillirten Partien, die ganz frei von HBr waren, zeigten die stärkste sauere Reaction; ausserdem war das oben erwähnte schwere Öl (und zwar schon am Beginn der Destillation) in das Destillat übergegangen, endlich musste noch eine stark riechende Substanz in dem Destillat enthalten sein, deren Geruch uns lebhaft an den bei der Oxydation des Methyläthylacroleïns beobachteten (von Methylpropylketon herrührenden) erinnerte.

Behufs Trennung der im Destillat enthaltenen Substanzen kochten wir mit kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler bis zu neutraler Reaction und destillirten dann das schwere Öl und die riechende Substanz zusammen mit Wasser von dem Calciumsalz ab. Dieses letztere, vom überschüssigem kohlensaurem Kalk getrennt, krystallisirte in Warzen aus, deren Anblick an methyläthylacrylsaurem Kalk erinnerte. Durch Auspressen zwischen Filterpapier gereinigt, zeigte es mit Silbernitrat, Kupferacetat

Bleinitrat die Reactionen des genannten Salzes und lieferte bei Zerlegung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther eine ölige Säure, die den Geruch der Methyläthylacrylsäure besass. In einem unserer Versuche erstarrte die abgeschiedene Säure zu grossen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 23°7—24°8 (statt 24°4) gefunden wurde. In einem anderen Versuche erstarrte die in Freiheit gesetzte Säure zwar nicht, erwies sich aber fähig, sich additionell mit Brom zu verbinden und lieferte damit ein schweres Öl, das auf Zusatz eines Krystallsplitterchens von $C_6H_{10}O_2Br_2$ krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen, zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen gegen 94° (statt 97°6). Durch die vorstehenden Versuche ist festgestellt, dass die durch Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ entstandene, in das Destillat übergegangene Säure Methyläthylacrylsäure ist.

Das schwere Öl und die riechende Substanz, die oben vom Calciumsalz der Methyläthylacrylsäure abdestillirt worden sind, wurden, da sie bei der Destillation mit Wasser stets zuerst übergehen, durch eine Reihe von Destillationen, indem immer der flüchtigere Theil neuerdings destillirt wurde, von dem begleitenden Wasser annähernd getrennt. Als letztes flüchtigstes Destillat erhielt man zwei Schichten und war nun die riechende Substanz sowohl in dem schweren Öl als in der darauf schwimmenden wässerigen Schicht gelöst. Wir setzten Natriumbisulfit zu, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, dass die riechende Substanz davon gelöst wird, schüttelten durch und trennten die wässerige Bisulfitlösung von dem ungelösten schweren Öl. Aus der Bisulfitlösung konnte durch Neutralisiren mit Soda, Abdestilliren und wiederholte Destillation der flüchtigeren Partie des Destillates eine kleine Menge eines leichten Öles abgeschieden werden, das den deutlichen Geruch von Methylpropylketon besass, sowie dieses in Wasser nicht ganz unlöslich war, ammoniakalische Silberlösung nicht reducirte[1], Bromwasser nicht entfärbte, in

[1] An dem Product einer anderen Darstellung beobachteten wir eine reducirende Wirkung, die es auf Chromsäuremischung bei gewöhnlicher Temperatur übte. Man muss aus dieser Reaction, die dem Methylpropylketon nicht zukommt, auf Verunreinigung mit einer reducirenden Substanz schliessen.

Natriumbisulfit sich unter Erwärmung löste und beim Erkalten Krystalle lieferte. Wir haben es nicht für nöthig gehalten, diesen Körper, den wir unzweifelhaft für Methylpropylketon halten, zu analysiren.

Das mit Natriumbisulfit gewaschene schwere Öl wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der grössere Theil ging zwischen 110° und 115° über; doch war ausserdem noch ein bedeutend schwerer flüchtiger Körper zugegen, dessen Menge für die Untersuchung zu gering war.

Die von 110° bis 115° übergegangene Substanz war fähig sich direct mit Brom zu verbinden, doch war die Bromaddition von HBr-entwicklung begleitet. Das Additionsproduct mit Kali, dann Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, stellte eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von ziemlich reizendem Geruch dar, die auch in Kältemischung nicht fest wurde.

Die Art der Entstehung, die Eigenschaften, endlich die folgenden Analysen machen es sehr wahrscheinlich, dass die von 110° bis 115° siedende Substanz gebromtes Amylen C_5H_9Br ist und dass das daraus erhaltene Bromadditionsproduct der Formel $C_5H_9Br_3$ entspricht.

0.3296 Grm. der Fraction (110—115°) gaben bei der Verbrennung 0·515 Grm. CO_2 und 0·1898 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_5H_9Br
C	42·61	40·27
H	6·40	6·04
Br	—	53·69
		100.00

0·2604 Grm. des Bromadditionsproductes mit Kalk geglüht, lieferten 0·4618 Grm. AgBr, woraus man 75·46 Proc. Brom berechnet.

Die Theorie verlangt 77·67 Proc. Brom für $C_5H_9Br_3$.

Trotz der ungenauen Übereinstimmung wird man die oben gegebene Deutung der Analysen um so eher für richtig halten dürfen, als bekanntlich Fittig und seine Schüler, denen wir eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser oder Alkalicarbonaten auf die Bibrom- und Hydrobromverbindungen der ungesättigten Säuren verdanken, das Auftreten derartiger Spaltungsproducte wie das Bromamylen beobachtet haben; auch

hat insbesondere A. B. Howe[1] bei der Zersetzung des Bromürs der Äthylcrotonsäure (die man auch als α Äthyl-β Methyl-Acrylsäure betrachten kann und die also der hier beschriebenen α Methyl-β Äthyl-Acrylsäure nicht nur isomer, sondern auch sehr ähnlich constituirt ist) ein gebromtes Amylen erhalten, dessen Analyse von der Rechnung ganz in derselben Weise nur noch stärker abwich, als dies in unserem Versuche der Fall war. Offenbar war bei Howe wie bei uns das Bromamylen mit einem kohlenstoffreicheren Körper verunreinigt, den wir aus Mangel an Material vorläufig nicht isoliren konnten.

Die Untersuchuug des nach der Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ erhaltenen Destillates hat nach Vorstehendem zum Nachweis von Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon und gebromtem Amylen geführt, welchen Reactionsproducten sich noch Kohlensäure anschliesst, die beim Öffnen der Röhren entwichen ist.

Im wässerigen Destillationsrückstand war reichlich Bromwasserstoff enthalten, ausserdem aber auch eine fixe organische Säure, die wir in einer unserer Operationen durch Ausschütteln mit Äther, in einer anderen durch Umwandlung in Bleisalz von der Bromwasserstoffsäure trennten. Bei dem ersteren Verfahren nahmen wir dreissig ätherische Ausschüttelungen vor und überzeugten uns dabei, dass die ersten zehn Ausschüttelungen das relativ reinste, nach Verdunsten des Äthers krystallisirende Product liefern, während sich bei den späteren Ausschüttelungen relativ immer mehr Verunreinigungen beimischen, so dass man zuletzt aus dem ätherischen Auszug nur einen dicklichen gelben Rückstand erhält, der kaum mehr Krystalle gibt.

Bei dem zweiten Verfahren digerirten wir den wässerigen Destillationsrückstand in der Wärme mit Bleicarbonat, dampften ab und zogen den Rückstand mit Alkohol aus. Der alkoholische Auszug hinterliess einen amorphen Rückstand, der in Wasser gelöst und, da er immer noch etwas Bromblei enthielt, mit wenig Tropfen Silbersulfat versetzt wurde. Das Filtrat vom Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei und Silber befreit und lieferte dann beim Abdampfen Krystalle der fixen Säure.

---

[1] Liebig's Annal. 200 p. 38.

Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Papier gereinigt. Wir stellten versuchsweise das Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Zinksalz dieser krystallinischen Säure dar, erhielten aber diese Salze nur als amorphe, firnissartig eintrocknende Rückstände.

Die Zusammensetzung der freien Säure entspricht einer Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$.

0·2418 Grm. der im Vacuum getrockneten Krystalle gaben 0·4262 Grm. CO_2 und 0·1708 Grm. H_2O und hinterliessen zugleich 0·0024 Grm. Asche.

Bringt man die Asche, die natürlich nur als Verunreinigung darin enthalten ist, vom Gewicht der Substanz in Abzug, so berechnet man in 100 Theilen aschenfreier Substanz:

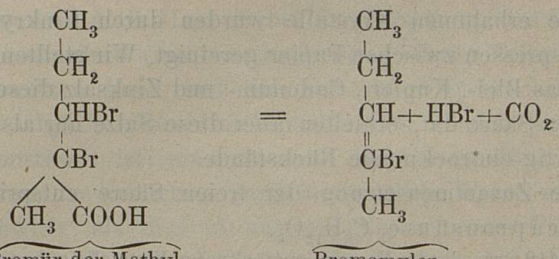
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
C	48·55	48·65
H	7·93	8·11
O	—	43·24
		100·00

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei 150°3—151°8 gefunden. Dies stimmt mit dem Schmelzpunkt, der für die durch Oxydation des Methyläthylacroleïns erhaltene Dioxycapronsäure gefunden wurde, so nahe überein, dass man die Identität der beiden Säuren für höchst wahrscheinlich halten darf.

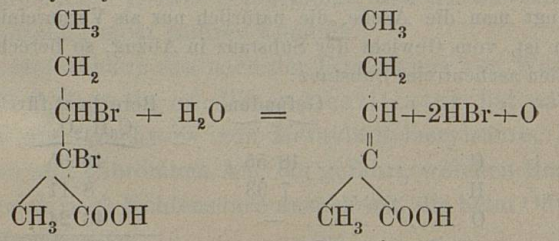
Eine der hier erhaltenen ähnliche, aber jedenfalls davon verschiedene Dioxycapronsäure hat Howe aus dem Bromür der Äthylcrotonsäure erhalten und als Hexerinsäure bezeichnet, wie denn überhaupt seine Untersuchung und die unserige, so weit es sich um die Einwirkung von Wasser auf die beiden isomeren Bromüre $C_6H_{10}O_2Br_2$ handelt, parallel laufen und sich gegenseitig zur Bestätigung dienen. Nur scheint Howe das dem von uns beobachteten Methylpropylketon entsprechende Reactionsproduct (es dürfte in seinem Falle Diäthylketon gewesen sein) übersehen zu haben.

Wir haben aus unserer Dioxycapronsäure ein krystallinisches Calciumsalz erhalten, welches gegen Bleinitrat, Kupferacetat endlich Silbernitrat sich genau ebenso verhielt wie das früher besprochene Calciumsalz der durch Oxydation von Methyläthylacroleïnerhaltenen Dioxycapronsäure.

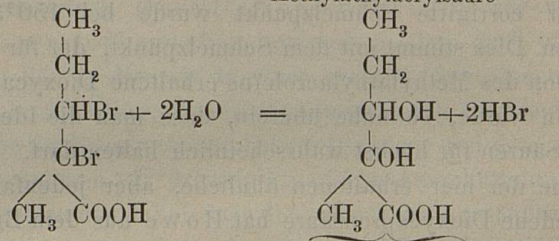
Die Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

1)


Bromür der Methyl-äthylacrylsäure — Bromamylen

2)


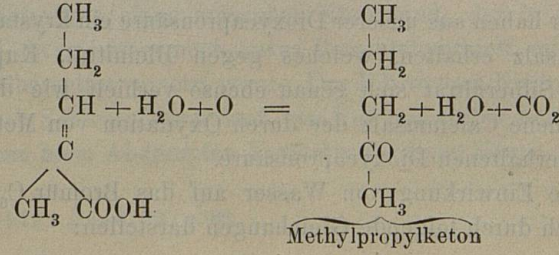
Methyläthylacrylsäure

3)


Dioxycapronsäure

Vielleicht lässt sich die Entstehung der Dioxycapronsäure noch anders deuten, nämlich durch Oxydation (unter Wasseranlagerung) der Methyläthylacrylsäure, die nach Gleichung 2) zugleich mit Sauerstoff abgespalten wird.

Das Methylpropylketon dürfte wohl als Product einer secundären Reaction aufzufassen sein und zwar entweder als Oxydationsproduct der Methyläthylacrylsäure:



Methylpropylketon

oder als Einwirkungsproduct des Wassers auf das nascirende Bromamylen:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ | & & | & & | \\ CH + H_2O & = & CH_2 & = & CH_2 + HBr \\ \| & & | & & | \\ CBr & & CBrOH & & CO \\ | & & | & & | \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Rückblick.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Abhandlung lassen sich übersichtlich in folgender Weise zusammenfassen:

Propionaldehyd mit Lösung von essigsaurem Natron erhitzt, liefert ein Condensationsproduct $C_6H_{10}O$.

Dasselbe verhält sich wie ein ungesättigter Aldehyd, oxydirt sich an der Luft, liefert eine krystallinische Bisulfitverbindung, die durch Soda nicht zerlegt wird, verbindet sich additionell mit HCl oder Br_2 und die Bromverbindung liefert selbst wieder mit Bisulfit Krystalle $C_6H_{10}OBr_2 . SO_3HNa + 3\,H_2O$.

Bei der Reduction gibt das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$: Capronaldehyd, Hexylalkohol und einen ungesättigten Alkohol $C_6H_{12}O$. Der Capronaldehyd und der Hexylalkohol liefern bei der Oxydation eine Capronsäure, von der auch der Äther und das Calciumsalz dargestellt wurden, und die man als identisch mit Methylpropylessigsäure betrachten darf. Neben Capronsäure wurden noch Methylpropylketon und Hexylcapronat als Oxydationsproducte des Hexylalkohols erhalten. Aus dem Alkohol wurden ferner noch Hexyl-bromür und -acetat dargestellt.

Der ungesättigte Alkohol $C_6H_{12}O$ gibt mit Br_2 eine wenig stabile Verbindung, die selbst beim Erhitzen im Vacuum schon zerlegt wird; beim Kochen mit Wasser liefert sie als wichtigste Zerlegungsproducte Hexenylglycerin und anderseits den ungesättigten Aldehyd $C_6H_{10}O$. Das Glycerin $C_6H_{11}(OH)_3$ und sein Triacetin wurden rein dargestellt.

Bei der Oxydation, mag dieselbe mit freiem Sauerstoff, Chromsäuremischung oder feuchtem Silberoxyd durchgeführt

werden, gibt das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ stets dieselben Producte, nämlich: Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, eine wenig lösliche, krystallinische doch leicht schmelzbare ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$, eine lösliche krystallinische fixe Dioxycapronsäure $C_6H_{12}O_4$, die von nicht-krystallisirenden fixen Säuren begleitet ist, endlich Methylpropylketon. Die Mannigfaltigkeit dieser Oxydationsproducte erklärt sich aus der Natur des Körpers $C_6H_{10}O$, der zugleich an der Aldehydkette und an der Stelle der doppelten Bindung vom Sauerstoff angegriffen wird, und ist anderseits geeignet, gerade über dessen Constitution vollständigen Aufschluss zn geben. Von den verschiedenen Möglichkeiten wie die Condensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich vollziehen kann, um zur Bildung des Körpers $C_6H_{10}O$ zu führen, entspricht nur diejenige der Wirklichkeit, bei der das O des einen Aldehydmoleküls mit H_2 aus der CH_2-gruppe des anderen Moleküls als H_2O austritt, so dass durch Vereinigung der Reste ein Körper $C_6H_{10}O$ entsteht, der als Propyliden-propionaldehyd oder (was dasselbe ist) als α Methyl-β äthyl-acroleïn betrachtet werden muss. Mit der Feststellung der Constitution dieses Körpers ist aber zugleich die Constitution sämmtlicher neuer Verbindungen, die in der Abhandlung beschrieben sind, gegeben, und zwar in solcher Weise, dass nirgends ein Widerspruch sich ergibt. Inbesondere herrscht auch in den Fällen volle Übereinstimmung, wo sich die Constitution der einen oder anderen neuen Verbindung, z. B. des Hexylalkohols oder der Methyläthylacrylsäure, durch aufgefundene Beziehungen zu bereits bekannten Körpern, z. B. zur Methylpropylessigsäure in anderer, von der Constitution des Methyläthylacroleïns unabhängiger Weise feststellen lässt.

Von der durch Oxydation erhaltenen krystallinischen Dioxycapronsäure, die meist nur amorphe Salze liefert, ist es uns gelungen, ein krystallinisches Calciumsalz darzustellen.

Die ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$, d. i. Methyläthylacrylsäure, ist eine krystallinische, destillirbare Substanz ähnlich der Tiglinsäure, von deren Salzen das Calciumsalz $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 4H_2O$ und das Silbersalz $AgC_6H_9O_2$ analysirt worden und die Reactionen angegeben sind. Bei der Reduction mittelst HBr und Zink oder mittelst HJ liefert sie dieselbe Capronsäure, die durch Oxydation

des obigen Hexylalkoholes und Capronaldehydes auch erhalten wird, d. i. Methylpropylessigsäure.

Mit Brom verbindet sich die Methyläthylacrylsäure zu einem in grossen schönen Krystallen auftretenden Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$, das durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Methyläthylacrylsäure reducirt, — durch Einwirkung von überschüssigem Wasser bei 100° in der Weise zersetzt wird, dass Bromwasserstoff, gebromtes Amylen, Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, Dioxycapronsäure und Kohlensäure daraus hervorgehen. Die hier auftretende Dioxycapronsäure, eine lösliche krystallinische fixe Säure, die ein krystallinisches Calciumsalz, sonst meist amorphe Salze liefert, scheint mit der durch Oxydation von Methyläthylacroleïn erhaltenen Dioxycapronsäure identisch zu sein.

Über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen, und über deren antiseptische Wirkungen.

Von **Richard Maly** und **Friedr. Emich.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1883.)

Bei allen Bestrebungen über das Schicksal oder den Zweck der gallensauren Salze etwas zu erfahren, stösst man immer als Erstes, was diesen Salzen bei ihrem Eintritte in den Darm widerfährt, auf ihre Zersetzung, die sie unter dem Einflusse des herabrückenden sauren Magenchymus erleiden. Die Existenz der gallensauren Salze hört also schon mit ihrem Erscheinen auf und man hat es nur mehr mit den freien Gallensäuren zu thun. Eine solche Zersetzung hat Boërhave als Zweck betrachtet, es sollte die Galle mit den Natronbasen ihrer Salze zur Abstumpfung der Säuren des Speisebreies beitragen, aber wir wissen jetzt, wo wir die gallensauren Salze besser kennen als damals, dass dieselben zum Neutralisiren so wenig taugen als wie andere neutrale Salze, denn die Glycocholsäure z. B. kann man scharf mit Natronlauge titriren,[1] indem mit dem verbrauchten Äquivalent Ätznatron genau der Neutralpunkt sich einstellt.

Soferne die Säuren des Magenchymus stärker als die Gallensäuren sind, werden also die letzteren durch die ersteren in Freiheit gesetzt werden, oder es wird sich mindestens ein Gleichgewichtszustand mit viel freien Gallensäuren einstellen, wobei aber nie Säure getilgt, sondern nur Salzsäure (oder Milchsäure) durch das Äquivalent Gallensäure ersetzt wird; die titrimetrische Säuremenge bleibt die gleiche.

Das, was in der Galle noch neutralisirend wirken kann, ist ein kleiner Antheil an saurem Natriumcarbonat; die Abhandlung[2]

---

[1] Friedr. Emich, Über das Verhalten der Rindsgalle etc. Sitz. Ber. der Wiener Akademie. **85.** III. Abth. April 1882. — Monatshefte. **3.** 325.

[2] Maly, Sitzb. Wiener Akad. **85.** III. Abth. April 1882. Monatshefte **3.** 309.

über das Basensäureverhältniss im Blutserum und anderen thierischen Flüssigkeiten enthält einige Titrirversuche an Galle, aus denen die Menge von neutralisirendem Bicarbonat darin einigermassen zu ersehen ist. Ihre Menge ist ganz klein gegenüber der Menge der gallensauren Salze.

Daher kommt es, dass die Säuremenge, die der Speisebrei nach dem Darm führt, dort nur zu einem ganz kleinen Theil abgestumpft, zum weit grösseren erhalten bleibt, und wie es kaum anders sein kann, in Form von Gallensäuren. So weit der Darminhalt blaues Lakmuspapier röthet, so weit müssen freie Gallensäuren vorhanden sein. Dies hat schon Lehmann[1] erkannt, denn er beobachtete, dass die geringsten Mengen Säure zu Galle gesetzt, diese sauer machen, und dass der Darmchymus noch sauer gefunden wird, nachdem sich ihm längst Galle beigemischt hat, und er sagt dann, das Verhältniss scheine ihm dieses: „das Alkali der Galle muss sich mit den stärkeren Säuren des Chymus verbinden, jene harzigen Gallensäuren werden ausgeschieden und erhalten dem Chymus noch so lange die Reaction auf Lakmus, als sie sich nicht in die unlöslichen, ihrer Paarlinge beraubten harzigen Säuren oder in Dyslysin zerlegt haben."

Ein solches Vorkommniss dauert aber sehr lange, fast bis zum Ende des Darmes hinab, denn die drei sogenannten alkalischen Verdauungssäfte bringen eine Neutralisation nicht zu wege, obwohl man häufig sich dies so vorstellt und Lehmann vergessen zu haben scheint. Im Innern zumal reagiren die Massen noch sauer, selbst bis in den Dickdarm hinab, nur an der Darmmucosa kann man alkalische Reaction nachweisen. Der neueste Gewährsmann hiefür ist Schmidt-Mülheim, der gelegentlich seiner Untersuchungen über die Verdauung der Eiweisskörper[2] bei den eiweissverdauenden Hunden den Dünndarminhalt in allen Versuchen sauer fand, ebenso noch die braunen und weniger flüssigen Massen im Endabschnitte des Dünndarms, und er hebt diese seine Beobachtungen als etwas die übliche Meinung Widerlegendes ganz speciell hervor. Man kann hinzufügen, dass selbst die Faeces oft noch schwach sauer

[1] Lehmann. Lehrb. d. physiol. Chemie. Band 2. 69.
[2] Jahresber. f. Thierchemie. 9. 210.

reagiren, ja bei den Kindern stets, wie Uffelmann[1] jüngst angegeben, bei Erwachsenen gelegentlich, wie Nothnagel[2] bei seinen ausgedehnten Forschungen gefunden.

Diese Umstände mussten hier desshalb ausdrücklich hervorgehoben werden, weil sie zeigen, dass im Darm nur mehr von freien Gallensäuren die Rede sein kann, nicht mehr von ihren neutralen Salzen, was für die ablaufenden Processe von dem grössten Belange ist.

Die nachfolgenden Untersuchungen werden sich nach zwei Richtungen hin mit den Gallensäuren beschäftigen, die beide geeignet sind, zum Verständniss über die Rolle derselben und ihr Verhalten im Darm beizutragen. Die erste Richtung betrifft das Verhalten der genannten Säuren zu den Eiweissstoffen im weiteren Sinne, d. h. zu Eiweiss, Propepton und Pepton, die zweite betrifft die antiseptische Wirkung der Gallensäuren. Für die Versuche zu Reihe 1 ist von uns Maly, für die zu Reihe 2 Emich verantwortlich.

I. Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss, Propepton und Pepton

von R. Maly.

Die Einwirkung der reinen Gallensäuren zu den genannten Substanzen ist nie untersucht worden; häufig ist aber der Niederschlag Gegenstand des Studiums und der Discussion gewesen, den die rohe oder mucinfreie Gesammtgalle im Magenchymus oder in Pepsinverdauungsproben erzeugt, das bekannte Duodenalpräcipitat.

Davon haben schon die Älteren[3] gesprochen, besonders Plattner; Bernard hat es auch erwähnt, Brücke, M. Schiff, O. Hammarsten, Almgvist und Moleschott haben sich später näher damit beschäftiget. Die erhaltenen Resultate befriedigten nicht, offenbar weil die Erkennung der sich abspielenden Reactionen durch die Complicirtheit des Gemisches, wie Pepsinchymus einerseits und Galle anderseits sehr erschwert war.

---

[1] Jahresber. f. Thierchemie. Band 11. 305.

[2] Daselbst. Band 11. 309.

[3] Worüber Berzelius, Band 9, Thierchemie, zu vergleichen ist.

Cl. Bernard kommt auf den Gegenstand in seinen Leçons de physiologie expérimentale[1] zu sprechen (Näheres ist uns von diesem Physiologen nicht bekannt), wo er sich im wesentlichen in folgender Art äussert. Der Zusatz von Galle hindert die Verdauung von Fleisch durch Magensaft; wenn man den Mageninhalt eines Fleisch verdauenden Hundes filtrirt und zum Filtrat Galle hinzufügt, so entsteht sofort ein Präcipitat. Ein solches fand Bernard nicht eintreten, wenn die Galle zu dem Magensaft hungernder oder solcher Thiere gefügt wurde, welche nur stickstofffreie Substanzen genossen hatten. Die Magenverdauung werde durch die Galle vollständig vernichtet, so dass man sagen könne, dass die Eiweisskörper, wenn sie auch vorher im Magen gelöst worden seien, doch nichts destoweniger im festen Zustande in das Duodenum gelangen. Die Magenverdauung sei also nichts als ein acte préparatoire und die Pankreasverdauung müsse erst die definitive Verdauung leisten, indem ihr erstens die im Magen ungelöst gebliebenen Muskelfasern etc. und zweitens der Theil der Eiweisskörper zur Verdauung anheimfalle, der zwar im Magen schon gelöst, dann aber durch die Galle wieder unlöslich gemacht und präcipitirt worden ist. — Über die Natur des Niederschlags kommt bei Bernard nichts vor.

Brücke streifte den Gegenstand, als er in seinen Beiträgen zur Lehre von der Verdauung[2] die Ursachen der Störung der Pepsinverdauung durch zugemischte Galle studierte. Er beobachtete bei dieser Gelegenheit zuerst, dass krystallisirte Galle mit Flüssigkeiten, in denen Eiweiss oder Fibrin verdaut worden ist, immer starke, aus zwei verschiedenen Bestandtheilen gebildete Niederschläge lieferte: der eine bildete feine mikroskopische Kügelchen oder Tröpfchen, gab der Flüssigkeit milchartiges Aussehen und war im wesentlichen aus Gallensäuren bestehend. Der zweite Antheil des Niederschlags trat in wechselnder Menge auf, war coagulumartig und wurde von Brücke als Eiweisskörper angesehen. Dies ist jener Niederschlag, der den Darmzotten des Duodenums anhaftend dort angetroffen wird.

Die wichtigsten und ausführlichsten Arbeiten sind jene von Hammarsten, die uns aus einem ausführlichen Referate Panum's[3] bekannt sind. Sie zeichnen sich durch die grosse Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit dieses Forschers aus. Es ist unmöglich innerhalb des Rahmens der hier zu gebenden literarischen Vorbemerkungen die Arbeit Hammarstens in allen Punkten anzudeuten, nur einiges von dem muss herausgehoben werden, was auf die von uns angestellten Versuche Bezug hat. Hammarsten fand zunächst, dass durch Galle in der Regel nicht alles Pepton aus einer sauren Syntonin-Peptonlösung gefällt werden kann, und quantitative Ver-

---

[1] Tome deuxième, dix-septiéme leçon pag. 419 und 430. Paris 1856.

[2] Sitzungsber. der Wiener Akad. **43.** 601—623. Auch chemisches Centralbl. 1861, pag. 935.

[3] Jahresber. ü. die Leistungen und Fortschritte d. ges. Medicin von Virchow und Hirsch. 1870. I. 106—109.

suche führten ihn zu dem Resultate, dass auch unter den günstigsten Verhältnissen kaum die Hälfte des Peptons gefällt wird, dass der grösste Theil davon vielmehr immer gelöst bleibt. Auch im sauren Darminhalt während der Verdauung getödteter Hunde fand Hammarstens in 6 oder 7 von 8 Fällen Pepton, und schliesst daraus, dass die Galle in der Mehrzahl der Fälle während des Lebens bei der natürlichen Verdauung das Pepton nicht vollständig fällt, und sagt ausdrücklich, der Vortheil einer Füllung des fertigen Pepton durch Galle sei schwer einzusehen u. s. w.

Weiterhin beschäftiget sich Hammarstens mit der Löslichkeit des durch Galle erzeugten Niederschlags in mehr Galle, mit dem Einfluss den hierauf Glycocholsäure und Taurocholsäure, Pepton und Syntonin haben, mit dem Einflusse der Temperatur, des vorhandenen Kochsalzes, Säuregrades etc.

Ein Schüler Hammarsten's, Almgvist[1] hat dann in gleicher Art das Verhalten der Galle zu Leim und Leimpepton untersucht.

Moleschott's[2] einschlägige Versuche haben sich vorzüglich mit der Menge Galle beschäftiget, die zur Wiederlösung des zuerst entstandenen Niederschlags nöthig ist, indem theils schleimfreie, theils schleimhältige Galle verwendet wurde. Als sogenannte Peptonlösung wurde einfach mittelst Kalbsmagenschleimhaut verdautes Hühnereiweiss angewandt.

Über einen verwandten Punkt, die Fällung von eigentlichen, unpeptonisirten Eiweisskörpern durch Galle kommen Bemerkungen bei Schiff dann bei Moriggia und Battistini vor. Schiff[3] empfiehlt stark angesäuerte und vom Niederschlage befreite Rindsgalle als werthvolles Reagens für gelöste Albuminstoffe, die weder durch Erhitzen noch durch Säuren gefällt würden, und nach Moriggia und Battistini[4] soll die Reaction so empfindlich sein, dass alle bis jetzt bekannten Reagentien darin von der Galle übertroffen werden. Sie soll namentlich gute Dienste leisten, um wenig Eiweiss im Harn aufzufinden.

Diese letzteren Angaben waren schon desshalb nachzuprüfen, da in der deutschen Literatur, z. B. den zahlreichen Werken über den Harn von diesem Eiweissreagens keine Rede ist, ihnen aber, wenn sie richtig sind, Wichtigkeit zukommt. Sie scheinen völlig unbeachtet geblieben zu sein. Hieher gehören auch die Beobachtungen von Hammarsten,[5] welche dieser Forscher angestellt hat, als er die störende Wirkung der Galle bei der Pepsinverdauung prüfte; er fand, dass Eiweisswürfel in gallehältigen Magensaft gelegt, ihr Gewicht vermehren, und dass man ihnen dann mit Alkohol Gallensäure entziehen kann, wenn auch nicht ganz so viel, als die

---

[1] Jahresber. f. Thierchemie. 1874. 299.

[2] Untersuch. z. Naturlehre d. Menschen. **11.** Heft 5. Auch Jahresb. für Thierchemie. 1875. 190.

[3] Jahresber. f. d. ges. Medicin von Virchow und Hirsch pro 1870. Band I. 104.

[4] Jahresber. f. Thierchemie. 1876. 196.

[5] Pflüger's Archiv. **3.** 53.

Gewichtszunahme der Würfel beträgt. Indem die Gallensäuren durch ihre Präcipitation am Eiweiss dessen Quellung verhindern, erklärt sich die Systirung der Verdauung.

Dieser Stand der von uns aufgefundenen Arbeiten ist im Allgemeinen auch in der von dem Einen von uns bearbeiteten „Chemie der Verdauungssäfte und der Verdauung" in Hermann's Handbuch der Physiologie zu Grunde gelegt. Einige andere physiologisch-chemische Werke bringen aber Angaben, die davon wesentlich abweichen. Kühne[1] schreibt in seinem Buche Bernard die Angabe zu, dass saure Lösungen des Meissner'schen Parapeptons und auch des reinen Peptons durch Galle gefällt würden. Und später heisst es: allem Anscheine nach fällt die Galle alles Eiweiss aus sauren Lösungen etc., grosser Überschuss der Galle löst die Fällung wieder auf, und weiter: „von den reinen Peptonen, die frei von allen unvollkommenen Verdauungsproducten sind, gilt ganz das nämliche." Wir haben bei Bernard solche auf Pepton bezügliche Angaben nicht gefunden. Ganz ungenügend und oberflächlich ist der Gegenstand in der physiologischen Chemie von Hoppe-Seyler[2] behandelt, denn zu der Zeit waren die Arbeiten von Hammarsten schon acht Jahre lang bekannt, und doch kommt zwar einmal der Name Hammarsten vor, aber dessen Resultate sind nirgends verwerthet. Vielmehr lautet der einzige Passus der den Gegenstand behandelt und auf pag. 328 vorkommt, folgendermassen: „So lange die Reaction stark sauer ist, wird die Fällung der Peptone durch Gallensäuren stattfinden und Zerstörung der Pankreasfermente; der Peptonniederschlag wird durch weiter hinzutretende Galle wieder gelöst u. s. w." Man konnte erwarten, dass so bestimmt vorgebrachten Angaben neue Beobachtungen zu Grunde liegen. Jedenfalls ist aber seit mehreren Decennien die durch die Lehrbücher verbreitete, und man könnte fast sagen herrschend gewordene Ansicht die, dass die Galle die Peptone ausfälle. Wie falsch dies ist, wird sich im Folgenden zeigen.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich das Programm, das den folgenden Untersuchungen zu Grunde liegt. Bei allen älteren Arbeiten waren in den Versuchsanordnungen zwar wohl die natürlichen Vorgänge im Darm nachgeahmt, insoferne die saure Verdauungsprobe — der Eiweisschymus — direct mit Gesammtgalle zusammengebracht wurde, aber es waren dadurch auch die Verhältnisse so complicirt gewählt, dass die Erscheinung schwer zu übersehen und zu deuten war. Wenn wir über Processe, die so verwickelt ineinander greifen, wie jene im Darm, etwas erfahren wollen, so wird dies nur möglich sein, wenn man die Processe isolirt. Dann kann man auch erwarten, dass man sich der Einsicht

[1] Lehrb. d. physiol. Chem. p. 98. 1868.

[2] Zweiter Theil, die Verdauung etc. Berlin 1878.

nähert, inwieferne solche Processe für das Ganze des Organismus zweckmässig sind, oder ob sie vielleicht unzweckmässig sind. Denn, dass solches vorkommen wird, darüber kann man nicht zweifeln, wenn man täglich sieht, wie leicht der thierische Organismus in Unordnung geräth, und wie beschränkt in zeitlicher Beziehung seine Existenz überhaupt ist.

Vor Allem findet sich hier ein Punkt, der den physiologisch-chemischen Blick trüben muss; während die ganze Leistung der eigentlichen Magenverdauung darauf hinausgeht, die Eiweisssorten zu lösen und in lösliches Pepton zu verwandeln, soll die Galle umgekehrt das eben löslich Gewordene ganz oder zum grossen Theil wieder fällen, und den einzigen uns verständlichen Effect der Magenverdauung aufheben! Das war klar zu setzen.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde mit reinen und einfachen Substanzen operirt. Als solche dienten

einerseits:	anderseits:
Taurocholsäure	Pepton
Glycocholsäure	Propepton
die Natronsalze beider;	Hühnereiweiss.

Die Glycocholsäure wurde nach Hüfner, die Taurocholsäure aus dem Filtrat der ersteren durch Aussalzen und weitere Behandlung nach Strecker erhalten.

Nur über die Darstellung der Peptone ist etwas mehr zu sagen, da sie nach einem Verfahren getrennt wurden, das eine Abänderung der Methode von Salkowski[1] ist. Die Darstellung gestaltet sich damit folgendermassen: etwa 100 Grm. von käuflichem Peptonum siccum werden in 1 Liter Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit etwa 300 Grm. Kochsalz versetzt. Es tritt mächtige flockige Fällung von sich zusammenballendem rohen Propepton ein, das man nach einigen Stunden filtrirt, während im Filtrate das Pepton bleibt. Um dies letztere zu erhalten, wird das klare saure Filtrat neutralisirt, am Wasserbade eingeengt, von sich ausscheidenden Kochsalzmassen befreit und endlich so lange der Dialyse unterworfen, bis im Aussenwasser kein Chlor mehr nachweisbar ist. Darauf wird eingeengt und mit Alkohol gefällt. So weit, d. h. was die Trennung und die

[1] Virchow's Archiv. 81. 552 und Jahresber. f. Thierchemie. 10. 26

Reinigung des Peptons betrifft, ist das Verfahren jenes von Salkowski. Zur Reindarstellung des Propeptons wurde aber die oben erwähnte erste Fällung, neuerdings in Wasser gelöst, wieder mit festem Kochsalz und Essigsäure gefällt, die jetzt erhaltene Fällung ein drittes Mal in etwa 1 Liter Wasser gelöst, mit etwas Essigsäure und circa 100 Grm. Kochsalz versetzt, zum Sieden erhitzt und heiss durch einen Wasserbadtrichter filtrirt. Nach dem Erkalten des Filtrates scheidet sich fast weisses Propepton in Flocken und Klumpen aus. Die davon abgegossene verdünnte Salzlösung dient dazu, den am Wasserbadfilter gebliebenen Theil noch ein oder mehrere Male auszukochen, wobei schliesslich dunkelgefärbte Massen zurückbleiben, die entfernt werden. Die vereinigten beim Auskühlen der sauren salzhältigen Filtrate ausfallenden Niederschläge werden mit kaltem Wasser abgespült, in lauem Wasser gelöst und bis zur Entfernung des Kochsalzes dialysirt, die Flüssigkeit mit Alkohol gefällt.

Verhalten von Taurocholsäure zu Pepton und Propepton.

Sowohl Taurocholsäure als die beiden Peptone wurden als einprocentige Lösungen angewandt.

Mischt man die Lösung des Peptons zu der von Taurocholsäure, so erhält man sofort eine starke, weissliche, milchartige Fällung, die in sehr wenig Soda klar löslich ist, nach Zusatz von Salz- oder Essigsäure aber wieder erscheint. Ebenso wie Soda wirken Lösungen von Seife, glycochol- und taurocholsaurem Natron. So gering ist der Bedarf an Alkali zur Lösung des Niederschlages, dass auch doppeltkohlensaures Natron ihn leicht auflöst; selbst solche Bicarbonatlösungen, die vorher noch mit überschüssiger Kohlensäure gesättiget worden sind, wirken lösend, wenn gleich in diesem Falle die Lösung langsam erfolgt, und Opalescenz zurückbleibt. Dem entsprechend muss auch Blutserum sich so verhalten, und in der That löst klares filtrirtes Blutserum vom Rind die Taurocholsäure-Peptonfällung leicht auf. Kochsalz löst den zuerst entstandenen Niederschlag nicht auf, erzeugt vielmehr in der durch Sodazusatz anfgeklärten Flüssigkeit Trübung.

Ganz ebenso verhält sich die Lösung von Propepton, es ist ein Unterschied nicht aufzufinden.

In beiden Fällen ist die Reaction von grosser Empfindlichkeit, so gibt z. B. eine:

0·5%ige Lösung von Taurocholsäure mit 0·5%iger Lösung von Pepton: starke Fällung,

0·2%ige Lösung von Taurocholsäure mit 0·2%iger Lösung von Pepton: starke Fällung,

0·1%ige Lösung von Taurocholsäure mit 0·1%iger Lösung von Pepton: sehr starke Trübung,

0·05%ige Lösung von Taurocholsäure mit 0·05%iger Lösung von Pepton: starke Opalescenz,

und beim Propepton ist das Verhalten ein ähnliches, denn auch dieses gibt in 0·05%iger Lösung noch deutliche Opalescenz.

Die betreffenden Niederschläge bilden mikroskopische bis zu staubförmiger Feinheit herabgehende Tröpfchen, die sich nur sehr langsam absetzen und sich nicht abfiltriren lassen, denn besonders frisch gefällt gehen sie so vollständig durch ein Papierfilter, dass auf demselben nichts Erkennbares mehr zurückbleibt. Besonders fein und unfiltrirbar ist der Niederschlag, wenn man dialysirtes Pepton angewandt hat, d. h. solches, welches die Membran passirt hat. Dies ist also der eine Niederschlag, den schon Brücke und Hammarsten beobachtet und zusammen mit einem grobflockigen Niederschlag beim Mischen von Verdauungsproben mit Galle erhalten haben. Wendet man nicht verdünnte, sondern stark concentrirte Lösungen beider Substanzen an, so ist der Niederschlag nicht milchartig, sondern klebrig harzig.

Es frägt sich, aus was der Niederschlag besteht; das naheliegendste war, ihn als ein taurocholsaures Pepton zu betrachten, etwa so wie die Gerbsäure Pepton fällt. Das Verhalten des Niederschlages, dessen Untersuchung sich freilich dadurch etwas erschwert, dass man ihn nicht am Filter sammeln kann, spricht dagegen. Durch tagelanges Stehenlassen bringt man es doch dazu, etwas vom Niederschlag zu gewinnen, er setzt sich dann zu einer harzartigen Bodenschichte zusammen, von der man die mehr oder weniger geklärte Flüssigkeit abgiessen kann. Dieser harzartige Niederschlag ist in Alkohol löslich, die Lösung wird von Wasser getrübt und gibt mit Kali und Kupfersulfat nur schwache Rothfärbung (Biuretreaction), was zeigt, dass darin nur sehr wenig Pepton enthalten sein kann. In der That ist fast alles Pepton

in der geklärten abgegossenen Flüssigkeit, die bei der Biuretprobe sich sofort dunkelviolettroth färbt. Am schärfsten ist der Versuch zu machen, wenn man das reinste, d. i. das durch Pergamentpapier diffundirte Pepton nimmt; dieses gibt eine so feine milchige Fällung, dass man unter dem Mikroskop gar keine Tröpfchen, sondern nur mehr einen zarten Staub sieht, und setzt sich ausserordentlich langsam, erst nach Wochen harzartig ab. Wenn man dann abgiesst und den Niederschlag abspült, so findet man alles Pepton in der Flüssigkeit, keine Spur davon im Niederschlag. Hingegen gibt der Niederschlag immer prachtvolle Pettenkofer'sche Reaction.

Ganz dasselbe, was Pepton in der Taurocholsäurelösung bewirkt, thut auch Kochsalz; es tritt milchige Fällung ein, die in Alkohol löslich ist, auf Wasserzusatz wieder erscheint und sich nach Tagen als harzartige Gallensäure absetzt.

Man kann daher den Niederschlag für nichts anderes halten als für Taurocholsäure, vielleicht in irgend einem modificirten Zustande; jedenfalls geht aber für die Zwecke dieser Untersuchung daraus hervor, dass Pepton durch Taurocholsäure nicht gefällt wird, noch mit derselben eine Verbindung eingeht, es bleibt vielmehr ungefällt und gelöst. Hingegen wird umgekehrt die Taurocholsäure als Milch oder als Harz durch die Gegenwart des Peptons ausgefällt, gerade so, wie sie auch durch Kochsalz gefällt wird.

Propepton verhält sich gerade so wie Pepton.

Wenn man Pepton oder Propepton mit Taurocholsäure versetzt, den milchigen Niederschlag mit etwas Soda aufklärt, dann die Flüssigkeit auf den Dialysator bringt, so findet man doch noch Tage lang, auch wenn das Aussenwasser öfters gewechselt wird, dass die Flüssigkeit beim Ansäuern wieder den ursprünglichen Niederschlag gibt, also noch Taurocholat enthält. Selbst am sechsten Tage wurde mit einer Spur Salzsäure noch Fällung erhalten. Dies zeigte, dass entweder das Taurocholat sich als Colloidkörper verhält, oder dass man es in der alkalisirten Flüssigkeit mit einer Verbindung von Pepton mit Taurocholat zu thun hat.

Um die letztere Vermuthung zu prüfen, wurde versucht, ob sich durch Alkohol Pepton von Taurocholat trennen lasse oder nicht, und zu diesem Zwecke die Lösung von 1·5 Grm. reinem Pepton mit der von ebensoviel Natriumtaurocholat gemischt, zum Syrup verdunstet und die syrupöse Lösung in absoluten Alkohol gegossen. Das alkoholische Filtrat enthielt

dann allerdings das meiste Taurocholat, aber man musste das ausgefüllte Pepton nacheinander noch viermal in Wasser lösen und mit Alkohol fällen, bis es angesäuert sich nicht mehr trübte und der Fällungsalkohol die Pettenkofer'sche Reaction nicht mehr zeigte. Daraus folgt, dass nur durch wiederholte Behandlung mit Alkohol Pepton von Taurocholat sich trennen lässt, dass es aber doch schliesslich gelingt, und desshalb wahrscheinlich keine Verbindung vorliegt. Es bleibt sonach nur übrig, die obige Erscheinung auf eine sehr geringe Diffusionsfähigkeit des Taurocholates zu setzen, und dies stimmt auch zu den Versuchen von H. Tappeiner,[1] welcher constatirte, dass in das Duodenum und Ileum von Hunden injicirte Gallensalze nicht resorbirt werden, und dass in den Schlingen des Jejunums auch nur Glycocholat, nicht aber Taurocholat resorbirt wird.

Verhalten von Glycocholsäure zu Pepton und Propepton.

Kalt gesättigtes Glycocholsäurewasser wird von den Peptonlösungen nicht getrübt; obwohl bei Zimmertemperatur Wasser nur 0·33 per M. Glycocholsäure löst (Emich l. c.), so ergibt sich doch, dass hier eine ähnliche Reaction, wie bei Taurocholsäure, nicht stattfindet.

Weil man concentrirtere Lösungen nicht darstellen kann, so wurde die Glycocholsäure erst in der Flüssigkeit frei gemacht, indem man Gemische von Pepton, Natriumglycocholat und Salzsäure darstellte und nach einigem Stehen Filtrat und Niederschlag mit der Kupferoxydkaliprobe auf Pepton prüfte.

Die Lösung vom Natriumglycocholat wurde durch Auflösen von 1·5 Grm. Glycocholsäure in der berechneten Menge Lauge und Verdünnen bis auf 100 CC. dargestellt. Die Lösung des Peptons war einprocentig; die Salzsäure enthielt 0·0992 HCl in 10 CC.

Nr. 1. Besteht aus 20 CC. Glycocholat, 20 CC. Pepton und 5 CC. Salzsäure; enthält also überschüssige Salzsäure.

Nr. 2. Dieselben Mengen Glycocholat und Pepton, aber nur 2·4 CC. Salzsäure, d. h. gerade so viel, um das angewandte Glycocholat zu zerlegen.

Nr. 3. Dieselben Mengen Glycocholat uud Pepton, aber nur 1·3 CC. Salzsäure, so dass noch Glycocholat unzerlegt bleibt.

---

[1] Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1878. III. Abth. Auch Jahresber. f. Thierchemie. 8. 249.

Nach mehreren Stunden war in Nr. 1 und 2 weisse krystallisirte Glycocholsäure ausgeschieden; Nr. 3 klärte sich erst später unter Bildung eines harzartigen Niederschlages ohne jeden Krystallansatz. Von allen drei Proben waren die Filtrate reich an Pepton; die Fällungen von Nr. 1 und 2 abgewaschen und in Lauge gelöst, gaben keine Biuretreaction, die von Nr. 3 gibt eine solche.

Daraus geht hervor, dass die Glycocholsäure weder für sich (Nr. 2) noch bei Gegenwart von Salzsäure (Nr. 1) das Pepton fällt. Die geringe Menge von Pepton im Niederschlage von Nr. 3 erklärt sich daraus, dass die Glycocholsäure, wenn es an Säure fehlt, um sie vollständig abzuscheiden, sich harzig in Tropfen und Schlieren abscheidet, und in diesem Zustande etwas Pepton mechanisch einschliesst, das dann durch Abspülen nicht entfernt werden kann.

Ziemlich ebenso verhält sich Propepton; nur mit dem Unterschiede, dass es bei seinem entschieden sauren Charakter schon für sich aus dem Glycocholat etwas Gallensäure abscheidet, die dann wieder harzig bleibt und etwas Propepton einschliesst; setzt man so viel verdünnte Salzsäure noch hinzu, als das Glycocholat eben zur Zersetzung braucht, so ist auch hier die ausgefällte Glycocholsäure krystallinisch und frei von Propepton.

Verhalten der Tauro- und der Glycocholsäure zu Eiweiss.

Eine Lösung von käuflichem durch Dialyse von den meisten Salzen befreiten Hühnereiweiss, deren Gehalt durch Abdampfen zu 2·7 Procent bestimmt war, wurde von einprocentiger Taurocholsäure mächtig in weissen Flocken gefällt. Diese Fällung, wenn sie auch mit sehr viel verdünnteren Lösungen vorgenommen wird, ist durchaus verschieden von der Fällung, welche die beiden Peptone erzeugen. Denn während bei den letzteren stets ein milchartig feiner Niederschlag auftritt, gibt das Eiweiss auch in verdünnter Lösung immer grobe, sich zusammensetzende schwere Flocken, die sich gut filtriren lassen, während ein wasserklares Filtrat abläuft.

Die Reaction ist empfindlich, die oben genannte Eiweisslösung gab auf das:

10fache verdünnt (also 0·27% Eiweiss) noch starke flockige Fällung,

20fache verdünnt (also 0·135% Eiweiss) noch deutliche Fällung,
40 „ „ („ 0·0675% „) „ ebenfalls Fällung,
80 „ „ („ 0·033% „) „ starke Opalescenz,
wobei die Grenze der Reaction noch keineswegs erreicht ist.

Im Verhalten zu alkalisch reagirenden Flüssigkeiten ist zwischen diesem Niederschlag und jenem den Peptone erzeugen, kein Unterschied, denn er löst sich rasch und leicht in Soda, doppeltkohlensaurem und taurocholsaurem Natron, in Seifenlösung und Blutserum (weniger in Glycocholat), aber er ist nicht mehr in Alkohol löslich und enthält sowohl Eiweiss als Taurocholsäure.

Um zu sehen, ob die Eiweissfällung vollständig ist, wurde eine Hühnereiweisslösung mit taurocholsaurem Natron und mit Salzsäure bis zur schwachen aber deutlich sauren Reaction versetzt, der Niederschlag am anderen Tage entfernt und das Filtrat auf Eiweiss untersucht. Es enthielt nichts mehr davon, weder Kochen mit Kochsalz und etwas Essigsäure, noch Salpetersäure, noch die Kupferkaliprobe gaben eine positive Reaction.

Eine Lösung von Eiweisssyntonin verhält sich wie fällbares Eiweiss; das Filtrat vom Taurocholsäureniederschlag enthielt ebenfalls keine erkennbare Eiweissmenge mehr.

Um genauer die Eiweissfällung durch Taurocholsäure unter verschiedenen Bedingungen kennen zu lernen, wurde eine grössere Versuchsreihe quantitativ ausgeführt, und dabei einerseits die Menge des gefällten Eiweisses durch Wägung bestimmt, andererseits im Filtrate mit den empfindlichsten Reagentien auf ungefällt gebliebenes Eiweiss geprüft.

Es dienten zu der Versuchsreihe folgende Flüssigkeiten:

a) Eine aus käuflichem Hühnereiweiss dargestellte, mehrfach filtrirte und klare Eiweisslösung von zunächst unbekanntem Gehalt.

b) Eine Lösung von 5·022 Grm. trockenem taurocholsaurem Natron auf 251·1 CC. gebracht, also zweiprocentig.

c) Verdünnte Salzsäure, 0·0992 Grm. HCl in 10 CC. enthaltend.

Von diesen Lösungen wurden neun Gemische dargestellt, indem je 50 CC. genommen, 30 CC. der Taurocholatlösung, und dann wechselnde, aber genau bestimmte Mengen der Salzsäure hinzugefügt wurden. Die Salzsäuremenge war so gewählt, dass

sie eben die Taurocholsäure frei machte, oder dieselbe übertraf, oder endlich dazu nicht genügte (Vers. 3, 4, 5). Nr. 6 bekommt statt Salzsäure einen Zusatz von Essigsäure; Nr. 7 einen Zusatz von Kochsalz, Nr. 9 einen solchen von Peptonen. Nr. 1*a* und 1*b* werden zur Controle durch Kochen unter Zusatz von Kochsalz coagulirt, Nr. 2 durch Gerbsäure gefällt.

Die erhaltenen Niederschläge bleiben über Nacht stehen, werden auf bei 105° getrockneten und gewogenen Filtern gesammelt, mit Alkohol durchgespült, und kommen dann, da es sich gezeigt hat, dass die Taurocholsäure nur schwierig sich auswäscht, sammt den Filtern auf leichten Platindrahtgehängen in mit Rückflusskühlern versehene Drechsel'sche Extractionsapparate. Sie wurden mehrere Stunden mit Alkohol erschöpft, getrocknet, gewogen (Wägung I), neuerdings, um zu sehen ob weiterer Gewichtsverlust stattfindet, in den Extractionsapparat auf 6 — 8 Stunden zurückgebracht und wieder gewogen (Wägung II).

Die Art der Fällung und die erhaltenen trockenen Eiweissmengen sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Nr.	Wie die 50 CC. Eiweisslösung gefällt wurden	Erhaltenes trockenes Eiweiss in Grm.
1*a*	Zusatz von Kochsalz, Essigsäure und Coaguliren im Wasserbade durch ¼ Stunde	0·2975
1*b*	Zusatz von viel Kochsalz, etwas Essigsäure, Coaguliren im Wasserbade, zuletzt über directer Flamme bis zum beginnenden Kochen	0·316
2.	Fällung mit Gerbsäure	I. Wäg. 0·355 II. Wäg. 0·352
3.	Zusatz von 30 CC. tauroch. Natron und 3 CC. d. h. so viel Salzsäure, dass nur ein Theil Taurocholat zerlegt wird.	I. Wäg. 0·352 II. Wäg. 0·344
4.	Zusatz von 30 CC. taur. Natron und 4·11 CC. d. h. soviel HCl, dass sie eben ausreicht, das Taurocholat zu zerlegen.	I. Wäg. 0·353 II. Wäg. 0·338
5.	Zusatz von 30 CC. taur. Natron und 8 CC. d. h. überschüssiger Salzsäure.	I. Wäg. 0·357 II. Wäg. 0·345
6.	Zusatz von 30 CC. taur. Natron und 5 CC. gewöhnl. Essigsäure. Daher freie Essigsäure	I. Wäg. 0·354 II. Wäg. 0·342
7.	Zusatz von 30 CC. taur. Natron 4·11 CC. HCl wie bei Nr. 4 und 20 CC. gesättigt. NaCl Lösung	I. Wäg. 0·364 II. Wäg. 0·351
8.	Zusatz von 30 CC. taur. Natron 4·11 CC. HCl wie bei Nr. 4 und 25 CC. einer Peptonlösung	I. Wäg. 0·360 II. Wäg. 0·353

Es folgt hieran zugleich die Untersuchung der Filtrate, welche sämmtlich vollkommen klar waren:

Nr. des Versuchs		Kochen mit A und viel Kochsalz	Salpetersäure	Gerbsäure	Biuretreaction	Phosphorwolframsäure
durch Hitze coagulirt	1 *a*	Trübung	starke Trübung	starke Trübung	Deutliche Reaction	starke Reaction
	1 *b*	nichts	nichts	starke Reaction	Deutliche Reaction	starke Reaction
Mit Gerbs. 2.		detto	detto	nichts	nichts	nichts
Mit Taurocholsäure gefällt	3.	detto	detto	detto	detto	kaum Spur
	4.	detto	detto	detto	detto	nichts
	5.	detto	detto	Spur	detto	detto
	6.	detto	detto	Trübung	detto	detto
NaCl zugeg.	7.	Trübung	sehr gering. Trübung	starke Trübung	Reaction	starke Reaction
Pepton zugeg.	8.	nichts	nichts	Reactionen wegen zugesetzten Peptons		

Die Untersuchung der Niederschläge und der correspondirenden Filtrate ergibt sonach wie die vorstehenden zwei Tabellen zeigen, das wichtige Resultat, dass die Taurocholsäure das Eiweiss quantitativ ausfällt, und dass diese Fällung viel vollständiger ist, als die übliche Abscheidung des Eiweisses durch Kochen.

Hiefür geben zunächst die Versuche 1 *a* und 1 *b* den unzweideutigsten Beweis im Vergleiche zu den Versuchen 3—6. Bei 1 *a* und 1 *b* wurde durch Kochen mit Kochsalz und etwas Essigsäure coagulirt, bei 1 *a* nur am Wasserbade bei 1 *b* auch durch darauffolgendes Erhitzen am Drahtnetz bis zum beginnenden Kochen. Beide Filtrate waren absolut klar, was als Zeichen guter Abscheidung gilt, aber sie erwiesen sich noch als eiweisshältig, besonders stark 1 *a*. Bei 1 *b* gab zwar Kochen mit noch mehr Kochsalz nichts mehr, aber die sogenannten Alkaloidreagentien, nämlich Tannin und Phosphorwolframsäure dann auch die Biuretprobe gaben noch deutliche, zum Theile starke Reactionen. Die

Unvollständigkeit der Coagulation des Eiweisses durch Kochen ist übrigens so beträchtlich, dass bekanntlich Hofmeister,[1] um Flüssigkeiten zu enteiweissen, zuerst die Hauptmenge in der gebräuchlichen Weise durch Kochen und Säurezusatz ausfällt, und das Filtrat hierauf mit Bleihydroxyd erwärmt. Erst dann bekommt man Filtrate, die jetzt den empfindlichsten Eiweissreagentien gegenüber sich als eiweissfrei erweisen.

Ganz dasselbe leistet nun auch die Taurocholsäure, oder das Taurocholat plus Salzsäure, wobei es gleichgültig ist, ob die Säure im Überschuss ist (Vers. 5) oder ob sie das taurocholsaure Natron gerade (Vers. 4) oder nur unvollständig (Vers. 3) zerlegt, oder ob endlich statt Salzsäure Essigsäure (Vers. 6) angewandt wird. In den Filtraten ist keine Spur Eiweiss mehr durch die empfindlichsten Reagentien, die Alcaloidreagentien nachweisbar; die Taurocholsäure fällt also mindestens so vollständig das Eiweiss als es Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure thun, welche nach Hofmeister noch die höchst verdünnten Lösungen von 1:100000 merklich trüben.

Dem entsprechen die gewogenen Eiweissmengen; die Wägung zu 1*a* kann unberücksichtiget bleiben, aber die Wägung zu 1*b* mit 0·316 Grm. gibt die im günstigsten Falle durch die Coagulationsmethode erhältliche Eiweissmenge. Ihr gegenüber sind die durch Taurocholsäure gefällten Eiweissquantitäten durchwegs höher, um 22 bis 37 Mgrm., so dass die mittlere Menge des auf diese Weise gefundenen Eiweisses 0·346 Grm. beträgt, unter Berücksichtigung der Wägungen II. Diese Zahl, welche auch mit der durch Gerbsäure (Vers. 2) gefällten Eiweissmenge übereinstimmt, bedeutet jedenfalls richtiger die Menge des in je 50 CC. der Eiweisslösung enthaltenen trockenen Eiweisses, obgleich sie nach der andern Seite hin einen Fehler enthält, sie ist zu hoch. Denn wenn die nach der zweiten Wägung enthaltenen trockenen Eiweisse zerrieben und dann mit Alkohol oder Wasser behandelt wurden, so konnte man noch eine kleine Menge Gallensäure ausziehen, jedenfalls so viel um gut erkennbare Pettenkofer'sche Reaction zu erzielen. Die Taurocholsäure ist eben dem Traurocholsäure-Eiweissniederschlag schwer zu entziehen und ein kleiner

[1] Jahresbericht f. Thierchemie. 8. 18.

Rest davon kann so von Eiweiss umhüllt bleiben, dass man ihn gar nicht extrahiren kann, ohne inzwischen zu zerreiben, daher die erhaltenen Zahlen jedenfalls um einige Milligramme zu hoch ausfallen müssen.

Wenn man daher auf die Taurocholsäurefällung eine quantitative Eiweissbestimmung gründen wollte, so müsste näher studirt werden, wie man ein Eingeschlossenbleiben des Fällungsmittels im Eiweisscoagulum verhindern könnte. Uns kommt es hierauf aber gar nicht an, sondern nur darauf, dass das Eiweiss vollständig im Niederschlag erscheint, und dass im Filtrate keine irgend nachweisbare Menge mehr zurückbleibt.

Eine Bemerkung verdienen noch die Versuche Nr. 7 und 8. Bei 7 war reichlich Kochsalz zugesetzt worden, um dessen Einfluss kennen zu lernen. Hier gingen deutlich Spuren ins Filtrat, ein grösserer Kochsalzgehalt wirkt also der Vollständigkeit der Eiweissfällung entgegen. Bei Nr. 8 war auch noch eine Lösung von Peptonen zugesetzt worden; obwohl früher schon gezeigt worden ist, dass die Taurocholsäure die Peptone nicht fällt, so sollte dieser Versuch noch lehren, ob bei Gegenwart von Eiweiss nicht etwa Pepton vom Taurocholsäure-Eiweissniederschlag mit niedergerissen wird. Die Wägung zeigt, dass dies nicht der Fall ist, dass also die Taurocholsäure ein Trennungsmittel für Eiweiss und die Peptone ist. Sie wird dadurch auch qualitativ zu einem Reagens von wichtiger Eigenart, denn unsere höchst empfindlichen sogenannten Alkaloidreagentien fällen nicht bloss gewöhnliches Eiweiss, sondern auch die Peptone also die Eiweissarten im weitesten Sinne; die Taurocholsäure fällt aber nur die eigentlichen, d. h. unpeptonisirten Eiweissarten, das coagulirbare Eiweiss und das Syntonin, aber weder Pepton noch Propepton.

Glycocholsäure, entweder als trockene, krystallisirte Säure in Eiweisslösung gebracht, oder innerhalb letzterer aus Glycocholat mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, fällt Eiweiss nicht, der allergrösste Theil davon bleibt gelöst. Wenn man aber die einige Zeit in Eiweisslösung digerirt gewesene Glycocholsäure, auch nach anhaltendem Auswaschen in Lauge löst und mit einigen Tropfen Kupfersulfat versetzt, so erhält man doch noch Violett-

färbung, ein Zeichen, dass ein wenig Eiweiss von dem Krystallfilz der Glycocholsäure festgehalten wird.

Versuche mit Menschengallensäuren.

Obgleich alle unsere Vorstellungen von dem Verhalten der Galle im Körper auf die allein näher studierten Ochsengallensäuren, die Glyco- und Taurocholsäure sich beziehen, so war es doch wünschenswerth bei der vorliegenden Arbeit die Beobachtungen auf die im Einzelnen noch so wenig gekannten Menschengallensäuren auszudehnen. Wir konnten desshalb auch mit reinen Gallensäuren hier nicht arbeiten, sondern mussten uns begnügen ein Gemisch von Menschengallensäuren darzustellen und anzuwenden.

Die Darstellung war folgende: das Alkoholextract der von Leichen entnommenen Galle wurde mit Äther gefällt, die dunkle nicht krystallinische Fällung im Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen Bleizucker von der grössten Menge dunklen Farbstoffes befreit, dann mit Bleiessig völlig ausgefällt. Die Bleifällung wurde gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Wasserbade zum Trocknen verdunstet. So erhielt man von Farbstoff ziemlich frei das Gemisch der durch Bleiessig fällbaren Menschengallensäuren als klare, rissige, amorfe, braungelbe Masse. Sie war in Wasser klar löslich, reagirte sauer, gab brillante Pettenkofer'sche Reaction und enthielt verhältnissmässig wenig einer Taurocholsäure, wie aus der Schätzung der beim Verschmelzen mit Salpeter gebildeten Schwefelsäure hervorging.

Als diese Substanz, in Wasser gelöst, wieder mit Bleiessig ausgefällt wurde u. s. w., wurde ein Gallensäuregemenge erhalten, das sich nur sehr schwierig und zur trüben Flüssigkeit in Wasser löste, und ganz ebensolche Eigenschaften hatte das Gallensäuregemenge einer zweiten Darstellung von Anfang an. Hierin ist keineswegs etwas Auffallendes zu erkennen, vielmehr erklärt sich solches vollkommen aus dem, was wir über das Verhalten der reinen Ochsengallensäuren wissen, bei welchen die eine, wenn sie vorherrscht, der andern Löslichkeit ertheilt.

Immer aber, ob man es mit einem leicht und klar, oder unvollständig und trüb sich lösenden Gemisch zu thun hatte, war

das Verhalten gegenüber den zu untersuchenden Körpern dasselbe, es war gleich dem eines Gemisches von Glyco- und Taurocholsäure.

Desshalb genügt es, ganz summarisch die diesbezüglich gemachten Versuche zusammenzustellen. Mit dem löslichen Präparat (*A*) wurde direct reagirt; die Reaction mit dem schwerlöslichen (*B*) wurde so angestellt, dass zuerst mittelst verdünntem Natron eine Lösung von gallensauren Salzen hergestellt, und diese zum Pepton, Propepton und Eiweiss gefügt wurde, indem man dann noch so viel Salzsäure hinzusetzte, dass die Gallensäuren eben frei wurden, oder dass auch etwas freie Salzsäure sich daneben befand.

Pepton wird nicht gefällt; von dem bei Anwesenheit schwer löslicher Gallensäuren entstehenden zusammenbackenden Niederschlag wird nur eine Spur davon mitgerissen. Gegenwart etwas freier Salzsäure ändert hieran nichts.

Propepton verhält sich ebenso; es entsteht mit dem löslichen Präparat eine Fällung von Gallensäure, löslich in Soda, Gallensalzen, Seife, unlöslich in Säuren und Kochsalzlösung. Bei Reaction mit dem Präparate *B* backt der Niederschlag nach längerem Stehen zusammen; das Propepton bleibt der Hauptsache nach in Lösung, ein kleiner Theil wird mit niedergerissen. Gegenwart etwas freier Salzsäure ändert hieran nichts.

Eiereiweiss wird sogleich gefällt, wenn es nicht zu stark alkalisch reagirt, Zusatz von etwas Salzsäure ruft aber in allen Fällen einen mächtigen, flockig gelatinösen Niederschlag hervor, der in den schon oft genannten alkalischen Mitteln auflöslich ist. Die Fällung ist so gut als quantitativ, denn nach zwölfstündigem Stehen gab das Filtrat nur spurenhaft Eiweissreactionen. Wird von vorneherein mehr freie Salzsäure zugesetzt, so ist die Eiweissfällung reichlich, aber nicht mehr so vollständig, als bei jener Säuremenge, die die gallensauren Salze eben zu zersetzen vermag. Eiersyntonin verhält sich ebenso.

Man sieht aus dem Vorstehenden, wie wohl verständlich die Wirkungen der Gallensäuren zunächst nach dieser einen Seite sind: die nicht peptonisirten Eiweisskörper, das coagulirbare

Albumin und das Syntonin werden quantitativ gefällt und in groben Flocken ausgeschieden. Die beiden Peptone werden nicht gefällt. Es findet so eine Sonderung statt, deren Zweck man sich etwa folgendermassen vorstellen könnte: die Peptone, die nun nicht mehr mit Eiweissarten zusammen, sondern allein in Lösung sind, können leichter zur Aufsaugung oder Filtration gelangen, und die durch die Aussaugung gewissermassen abfiltrirten Verbindungen von Eiweiss mit Taurocholsäure verfallen dann allein den weiteren Verdauungsvorgängen. Wir sehen, dass es dort, wo Galle hinkommt und die Reaction sauer bleibt, keinen löslichen Eiweisskörper gibt.

So ändert sich unsere Einsicht; es ist noch nicht lange her, dass die besten Kenner der Verdauung das Pepton nur als eine Art Nebenproduct betrachteten, das zu zerfallen hat und nichts mehr leistet.

II. Die antiseptische Wirkung der Gallensäuren, ihr Verhalten zu geformten uud ungeformten Fermenten,

von **F. Emich.**

Von einer antiseptischen Wirkung der Galle ist in früherer Zeit öfters die Rede gewesen, ohne dass ausführliche Versuche darüber angestellt worden wären.

Lehmann[1] gedenkt derselben nur, um sie abzuweisen, denn er sagt: reine Galle kann allerdings auf Fleisch und so weiter antiseptisch wirken, allein in den Darm wird schleimhaltige Galle ergossen, die zur Zersetzung selbst sehr geneigt ist. Hiebei vergisst Lehmann, dass, wie er selbst an anderer Stelle vorbringt, aus der Galle im Darm sofort Gallensäuren abgeschieden werden, dass daselbst keine unzersetzte fäulnissfähige Galle mehr existirt.

Dass die Fäces bei Abschluss der Galle vom Darm faulig werden geben Valentin und Hoffmann[2] an. Am meisten haben aber die Versuche von Bidder und Schmidt,[3] welche die an ihren Gallenfistelhunden vorkommenden, heftigen Fäulnisserscheinungen im Darm auf den Ausfall, der Galle bezogen, dazu beigetragen, den Gallensäuren antiseptischen Einfluss zuzuschreiben. Auf diese Versuche von Bidder und Schmidt hin

---

[1] Lehrb. d. physiol. Chem. Band 2, p. 70.

[2] Gmelin's Handbuch. Band 8, p. 57.

[3] Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. 1852, p. 103 und 218.

hat auch Maly[1] solcher Ansicht weitere Ausdehnung gegeben, aber neuestens hat F. Röhmann[2] an in passender Weise ernährten Gallenfistelhunden von abnormen Fäulnissprocessen nichts wahrnehmen können, und glaubte sich daraufhin gegen eine antiputride Wirkung der Galle aussprechen zu können.

Auch abgesehen hievon, war es dringend erwünscht, endlich einmal ausserhalb des Organismus directe Versuche über die antifermentative Wirkung der Gallensäuren anzustellen, um die Frage definitiver zu erledigen. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, wie vielseitig und zum Theil intensiv die Gallensäuren, besonders die Taurocholsäure in diesen Beziehungen zu wirken vermögen; diese letztere ist ein Desinfectionsmittel, deren Wirkung in manchen Fällen wenig hinter der Salicylsäure oder des Phenols zurückbleibt.

Was diese Wirkung auf Bacterien und deren Keime anlangt, so muss es vorläufig dahingestellt bleiben, ob sie vollkommen getödtet oder nur in ihrem Fortkommen gehindert werden. Wenn man jedoch den Begriff „Antisepticum" nicht im Sinne Koch's[3] auffasst, so hat diese Frage keine wesentliche Wichtigkeit, denn für die Bedeutung der Gallensäuren als Desinfectionsmittel des Organismus genügt es ja vollkommen, wenn sie im Stande sind, die Vegetation der Fäulnisserreger zu verhindern, beziehungsweise hintanzuhalten.

I. Einfluss auf Fäulniss- und Gährungserscheinungen.

a) Versuche mit Fleischwasser.

Lässt man mit Wasser übergossenes Rindfleisch an einem 38—40° C. warmen Orte stehen, so tritt bekanntlich schon nach 24 Stunden eine lebhafte Bacterienvegetation auf, und nach 2—3 Tagen hat die trübe Flüssigkeit intensiven Fäulnissgeruch. Nimmt man hingegen statt Wasser eine Gallensäurelösung (beziehungsweise Suspension), so treten diese Erscheinungen bei bestimmten

---

[1] Chemie d. Verdauungssäfte u. der Verdauung in Hermann's Handbuch. Band 5. II. Th., p. 182.

[2] Beobachtungen an Hunden mit Gallenfistel. Habilitationsschrift Breslau. 1882. — Ferner: Separatabdruck aus der Breslauer ärztlichen Zeitschrift Nr. 7. 8. April 1882.

[3] Mittheil. d. kaiserl. Gesundheitsamtes. **1.** Berlin 1881, und Jahresb. f. Thierchemie. **11.** 471.

Concentrationen nicht mehr auf; ja eine Fibrinflocke, die einige Zeit in verdünnter Taurocholsäure gelegen hat, kann abgespült wochenlang in reinem Wasser bei Bruttemperatur verweilen, ohne dass Spuren einer Trübung, übler Geruch oder Bacterien auftreten.

Je 20 CC. Taurocholsäurelösung, respective Glycocholsäuresuspension von steigendem Gehalte wurden mit 0·5 Grm. fein zerschnittenem Rindfleisch drei Tage im Brütofen stehen gelassen und dann der Inhalt jedes Glases mikroskopisch[1] untersucht. Es ergab sich folgendes Verhältniss:

Nr.	Zugesetzte Gallensäuremenge in Percenten der Flüssigkeit	Befund nach 3 Tagen	
		Makroskopisch	Mikroskopisch
1	1·0% Taurochols.	trüb,[2] geruchlos, keine Schimmelpilze	keine Bacterien
2	0·5 „ „	trüb, geruchlos, wenig Schimmelpilze	detto
3	0·2 „ „	trüb, geruchlos, viel Schimmelpilze	keine Stäbchen, einige Körner und Kugeln
4	0·1 „ „	trüb, fast geruchlos, viel Schimmelpilze	oscill. Stäbchen, (Bact. termo) Fäden, Kugeln
5	0·05 „ „	trüb, Fäulnissgeruch, viel Schimmelpilze	Viele oscill. Stäbchen Fäden, Kugeln
6	1·0% Glycochols.	klar, geruchlos, viel Schimmelpilze	keine Bacterien
7	0·5 „ „	detto	detto
8	0·2 „ „	detto	keine Stäbchen, einige bewegl. Körner
9	0·1 „ „	trüb, schw. Fäulnissgeruch, viel Schimmelpilze	Stäbchen, Körner
10	0·05 „ „	trüb, intensiver Fäulnissgeruch, viel Schimmelpilze	detto
11	Ohne Zusatz	detto	detto

[1] Hiezu diente ein Zeiss'sches Instrument; die gewöhnlich angewandte Vergrösserung war 800fach (Ocul. III, Imm. 2).

[2] Wegen der Taurocholsäure, deren wässerige Lösung sich immer nach einigem Stehen trübt; nach weiteren 2—3 Tagen klärte sich übrigens

Somit verhindern unter den angegebenen Verhältnissen 0·2% Glyco- oder Taurocholsäure die Entwicklung der Keime von Bact. termo, dem für faulendes Fleischwasser charakteristischen Spaltpilz. Dass in der Glycocholsäuresuspension schon bei 1% Schimmelpilze auftreten, gibt keinen Anlass, ihr die fäulnisswidrige Wirkung vollkommen abzusprechen, denn es war weder übler Geruch noch Trübung der Flüssigkeit zu bemerken. Allem Anscheine nach ist eben die Glycocholsäure nur einigen wenigen Mikroorganismen feindlich gesinnt, wogegen die antiseptische Wirkung der Taurocholsäure als eine viel allgemeinere angesehen werden muss.

Eine mit Cholsäure angestellte Versuchsreihe ergab, dass auch dieser Säure fäulnisshemmende Wirkungen, wenngleich in geringerem Grade, zukommen; erst bei Anwendnng einer Suspension von 1% Cholsäure in 20 CC. Wasser faulten 0·5 Grm. hineingelegtes Rindfleisch nicht mehr.

Taurin wirkt nicht fäulnisswidrig, und wird auch selbst nur zum kleinsten Theile zersetzt, wenn man es monatelang in 1%iger Lösung mit Pankreas oder Fleisch stehen lässt.

Eine Lösung von 2·0315 Grm. Taurin in 200 CC. Wasser, welche mit 0·5 Grm. Pankreas versetzt, drei Wochen bei 40° und zwei Monate bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen worden war, enthielt nach dieser Zeit 0·070 Grm. SO_3 (als $BaSO_4$ gewogen), was nur einer Zersetzung von circa 5% des angewandten Taurins entsprach.

Beigefügt kann werden, dass nach Jalan de la Croix[1] circa 0·1% Salicylsäure oder 0·2% Phenol unter den gleichen Umständen ebenfalls genügen, die Fäulniss im Fleischwasser hintanzuhalten.

b) Versuch mit Pankreas.

Bei Anwendung von Pankreas statt Fleisch ergaben sich zum Theile ähnliche Verhältnisse. Je 20 CC. Gallensäurelösung von den angegebenen Concentrationen und circa 0·4 Grm. frisches Schweinspankreas wurden zwei Tage bei Bruttemperatur stehen gelassen.

---

die Flüssigkeit; die näheren Verhältnisse hierüber, auf welche natürlich auch das im Fleisch enthaltene lösliche Eiweiss von Einfluss ist, sind im I. Abschnitte erörtert worden.

[1] Archiv f. experim. Pathol. u. Therapie, 13. — Jahresbericht f. Thierchemie XI. 479.

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	Befund nach 2 Tagen	
		Makroskopisch	Mikroskopisch
1	1·0% Taurochols.	klar,[1] geruchlos	bacterienfrei
2	0·5 „ „	detto	detto
3	0·2 „ „	trüb, intensiver Fäulnissgeruch	Massen v. oscill. Stäbchen u. anderen Bact.
4	0·1 „ „	detto	detto
5	0·05 „ „	detto	detto
6	2·0% Glycochols.	geruchlos	Vereinzelte Stäbchen
7	1·0 „ „	detto	detto
8	0·5 „ „	trüb, intensiver Fäulnissgeruch	Viel oscill. Stäbchen etc.
9	0·2 „ „	detto	detto
10	0·1 „ „	detto	detto
11	0·05 „ „	detto	detto
12	Ohne Zusatz	detto	detto

Der Unterschied gegenüber der vorigen Versuchsreihe besteht darin, dass es bei Anwendung von Glycocholsäure selbst durch die kolossale Menge von 2% (welche der Flüssigkeit bereits breiige Consistenz verleiht) nicht gelingt, die Fäulniss völlig zu verhindern, sie wird nur verzögert; dagegen genügen 0·5% Taurocholsäure, um die Entwicklung jeder Bacterienart hintanzuhalten.

c) Alkoholische Gährung.

Auch dem Hefepilz gegenüber zeigten die beiden Gallensäuren ein bemerkenswerthes und entschiedenes Verhalten. Um dasselbe zu untersuchen, wurden Proben einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalte mit gleichen Mengen frischer Hefe und steigenden Quantitäten an Gallensäuren versetzt. Nachdem sie drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurden die unver-

[1] In diesem Falle trat die Klärung früher ein als beim Versuch mit Fleischwasser.

gohrenen Zuckermengen durch Titriren mit Fehling'scher Lösung bestimmt.[1]

Je 40 CC. einer 13·7procentigen Traubenzuckerlösung mit Glyco-, beziehungsweise Taurocholsäure und 0·5 Grm. frischer Hefe versetzt, zeigten das in folgender Tabelle angegebene Verhalten; die Colonne 3 gibt die Anzahl CC. der vergohrenen Flüssigkeit an, durch welche 30 CC. der Fehling'schen Lösung (à 1 CC. = 0·005 Grm. wasserfreie Dextrose) reducirt wurden, die Colonne 4 die daraus berechnete unvergohren gebliebene Zuckermenge in 100 Theile Flüssigkeit; Colonne 5 enthält die vergohrene Zuckermenge in Procenten.

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	30 CC. Fehling'scher Lösung entsprachen	Zucker in 100 Theilen Flüssigkeit	Vergohrene Zuckermenge in Procenten	Anmerkung
1	1·0 % Taurochols.	1·1 CC.	13·6%	(0·1)	keine Gasentwicklung
2	0·5 „ „	1·1 „	13·6 „	(0·1)	detto
3	0·25 „ „	1·35 „	11·1 „	2·6%	Mässige CO_2-Entwicklung
4	0·1 „ „	2·2 „	6·8 „	6·9 „	Lebhafte CO_2-Entwicklung
5	0·05 „ „	nicht titrirt	—	—	detto
6	0·01 „ „	2·1 CC.	7·1%	6·6%	detto
7	1·0 % Glycochols.	4·8 „	3·1 „	10·6 „	detto
8	0·5 „ „	4·9 „	3·1 „	10·6 „	detto
9	0·25 „ „	4·1 „	3·6 „	10·1 „	detto
10	0·1 „ „	4·6 „	3·3 „	10·4 „	detto
11	0·05 „ „	nicht titrirt	—	—	detto
12	0·01 „ „	2·7 CC.	5·5%	8·2%	detto
13	Ohne Zusatz	2·5 „	6·0 „	7·7 „	detto
14		1·9 „	7·9 „	5·8 „	detto
15		2·4 „	6·2 „	7·5 „	detto

[1] Weder Glyco- noch Taurocholsäure reduciren alkalische Kupferlösung.

Bei Anwendung der angeführten Hefemenge (0·5 Grm.) genügen daher 0·5% Taurocholsäure (= 0·2 Grm.), um die alkoholische Gährung völlig zu verhindern; durch 0·25% wird sie merklich verzögert, 0·1% ist ohne nachweisbaren Einfluss. Die Glycocholsäure scheint beschleunigend auf den Gährungsprocess zu wirken; dies könnte man sich vielleicht dadurch erklären, dass man annähme, dieselbe sei zwar direct ohne Einfluss, störe aber die Entwicklung einiger der Hefe feindlich gesinnter Organismen.

d) Milchsäure-Gährung.

Zur Ermittlung des Einflusses der Gallensäuren auf die Vegetation des Milchsäureferments wurde ebenfalls eine Versuchsreihe angestellt.

Je 40 CC. einer dreiprocentigen Milchzuckerlösung wurden mit zwei Scheibchen von an der Luft gelegener Schweinsmagenschleimhaut[1] und Gallensäure versetzt und nach Ablauf von zwei Tagen, während welcher Zeit die Proben im Brütofen gestanden hatten, die Menge der producirten Milchsäure durch Titriren mit Lauge (à 1 CC. = 8·43 mg Na_2O) bestimmt. Bei den Versuchen mit Taurocholsäure wurde die der ursprünglich zugesetzten Säuremenge entsprechende Anzahl CC. Lauge in Abzug gebracht; die mit Glycocholsäure versetzten Flüssigkeiten wurden filtrirt und ein aliquoter Theil des Filtrates titrirt (wobei die gelöste Glycocholsäure natürlich ebenfalls in Abzug gebracht wurde). In der folgenden Tabelle ist in der Rubrik 3 die gesammte, zur Neutralisation nöthige Menge der obigen Lauge angegeben, die Rubrik 4 enthält die der gelösten Gallensäuremenge entsprechende Anzahl CC. und 5 die Differenz dieser Posten, d. i. die der gebildeten Milchsäure äquivalente Anzahl CC.

---

[1] Vergl. hierüber: Maly, Ann. d. Chem. **173**, p. 266 ff.

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	CC. Natronlauge			Mikroskopischer Befund
		direct verbraucht	der Gallens. entsprechen	der gebildeten Milchs. entsprechen	
1	1·0 % Taurochols.	1·8	2·4	0	keine Bacterien
2	0·5 „ „	0·85	1·2	0	detto
3	0·25 „ „	0·45	0·6	0	detto
4	0·1 „ „	0·55	0·25	0·3	Milchsäurebacterien
5	0·05 „ „	1·1	0·1	1·0	detto
6	0·02 „ „	1·3	0·05	1·25	detto
7	1·0 % Glycochols.	0·4	0·15	0·25	detto
8	0·5 „ „	0·53	0·15	0·4	detto
9	0·1 „ „	0·45	0·15	0·3	detto
10	ohne Zusatz	1·5	—	1·5	detto
11	ohne Zusatz	1·6	—	1·6	detto
12	ohne Zusatz	1·8	—	1·8	detto

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Glycocholsäure die Function des Milchsäureferments zwar sehr beeinträchtigt, nicht aber verhindert; dagegen genügen 0·25% Taurocholsäure um die Gährung zu sistiren und schon durch 0·1% wird der Verlauf derselben wesentlich gestört.

Dass in den Proben 1, 2 und 3 beim Rücktitriren der Gallensäure weniger Lauge verbraucht wurde, als die Rechnung für die zugesetzte Taurocholsäure verlangte, darf nicht Wunder nehmen, nachdem vorauszusehen war, dass ein Theil derselben vom Eiweiss der Magenschleimhaut fixirt werden musste.

e) Harnfäulniss.

Nachdem von einer grösseren Versuchsreihe abgesehen wurde, sei nur constatirt, dass in mit 1% Glyco- oder Taurocholsäure versetztem Harn erst nach 2—3 Wochen die ersten Fäulnisssymptome auftreten gesehen wurden, während 0·1% Gallensäure nicht genügte, um vor Zersetzung zu schützen.

2. Einfluss auf Enzymwirkungen.

a) Pepsinwirkung.

Durch die Untersuchungen von Brücke, Hammarsten u. v. A. ist längst festgestellt worden, dass durch eine kleine Menge Galle die Pepsinverdauung vollkommen sistirt wird. Hammarsten hat auch gefunden, dass dabei namentlich die Taurocholsäure wirksam ist. Die folgenden Versuchsreihen beanspruchen daher nur insofern Berücksichtigung, als sie mit reinen Gallensäuren und genau bestimmten Mengen davon angestellt sind.

1. Je 30 CC. Salzsäure von 0·25%, in die man ein Scheibchen coagulirten Hühnereiweisses gelegt, wurden mit je 1 CC. Schweinsmagen-Glycerinextract und der betreffenden Menge Gallensäure bei 40° C. stehen gelassen.

2. Eine ähnliche Reihe wurde mit gequollenem Fibrin angestellt.

Coagul. Hühnereiweiss				Fibrin			
Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigk.	Befund nach 6 Stunden	Befund nach 24 Stunden	Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigk.	Befund nach 1 Stunde	Befund nach 12 Stunden
1	0·5 % (Taurocholsäure)	unveränd.	unveränd.	1	0·5 % (Taurocholsäure)	unveränd.	unveränd.
2	0·2 „ (Taurocholsäure)	detto	detto	2	0·2 „ (Taurocholsäure)	detto	detto
3	0·1 „ (Taurocholsäure)	z. Th. verdaut	verdaut	3	0·1 „ (Taurocholsäure)	z. Th. verdaut	verdaut
4	0·05 „ (Taurocholsäure)	fast verdaut	detto	4	0·05 „ (Taurocholsäure)	verdaut	detto
5	0·02 „ (Taurocholsäure)	verdaut	detto	5	0·02 „ (Taurocholsäure)	detto	detto
6	0·01 „ (Taurocholsäure)	detto	detto	6	1·0 % (Glycocholsäure)	verdaut	verdaut
7	0·5 % (Glycocholsäure)	z. Th. verdaut	detto	7	0·5 „ (Glycocholsäure)	detto	detto
8	0·2 „ (Glycocholsäure)	z. Th. verdaut	detto	8	0·1 „ (Glycocholsäure)	detto	detto
9	0·1 „ (Glycocholsäure)	detto	detto	9	Ohne Zusatz	detto	detto
10	0·05 „ (Glycocholsäure)	fast verdaut	detto	10	Ohne Gallensäure und ohne Pepsin	unveränd.	unveränd.
11	0·02 „ (Glycocholsäure)	verdaut	detto				
12	0·01 „ (Glycocholsäure)	detto	detto				
13	Ohne Zusatz	detto	detto				
14	ohne Gallens. u. ohne Peps.	unveränd.	unveränd.				

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass (bei Anwendung der angegebenen Menge unserer Pepsinlösung) 0·2% Taurocholsäure die Verdauung verhinderten, während 0·5 oder 1% Glycocholsäure noch keinen Einfluss äusserten.

Müller[1] gibt an, dass 0·4% Salicylsäure die Pepsinwirkung aufheben, während 1% Phenol hiezu noch nicht ausreicht, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass er eine bedeutend schwächere Pepsinlösung anwandte. Das verschiedene Verhalten der beiden Gallensäuren erklärt sich vollständig aus deren im Abschnitte I erörterten Verhalten zu Eiweiss.

b) Trypsinwirkung auf Stärke.

Das Pankreasferment wird in seiner Wirkung auf Stärke durch die beiden freien Rindsgallensäuren ebenfalls sehr beeinflusst. Je 20 CC. Stärkekleister (1 : 100) und je 1 CC. einer Trypsinlösung (deren Wirkung auf Stärke eine fast momentane war) wurden mit steigenden Mengen Glyco- und Taurocholsäure versetzt und nach mehrstündigem Digeriren bei 38° auf ihr Verhalten gegen Jod und alkalische Kupferlösung geprüft. Das Trypsin war durch Fällung von Rindspankreas-Glycerinextract mit Alkohol, Lösung in Wasser und nochmalige Fällung dargestellt worden.

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	Jodreaction	Trommer's Probe
1	0·5 % Taurocholsäure	blau	keine Fällung
2	0·1 „ „	detto	detto
3	0 05 „ „	violett	starker Niederschlag
4	0·5 % Glycocholsäure	blauviolett	keine Fällung
5	0·1 „ „	detto	detto
6	0·05 „ „	violett	starker Niederschlag
7	Ohne Zusatz von Gallens.	detto	detto
8	Ohne Gallensäure u. ohne Trypsin	blau	keine Fällung

Unter den angegebenen Bedingungen genügten also 0·1% Glyco- oder Taurocholsäure, um die Zuckerbildung vollkommen

[1] Journal f. pract. Chemie (2) **10**. pag. 447.

zu verhindern. Im Gegensatze zu den Versuchen mit Pepsin ergibt sich hier ein völlig gleiches Verhalten der beiden Säuren.

c) Speichelwirkung.

Zur Ermittlung des Einflusses auf die Speichelwirkung wurden je 20 CC. Stärkekleister (1:100) mit 0·5 CC. Speichel und der betreffenden Menge Gallensäure bei 38° C. digerirt und nach Verlauf von zwei Stunden, wie im vorigen Versuche, qualitativ untersucht, ob Dextrin- und Zuckerbildung eingetreten war.

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	Jodreaction	Trommer's Probe
1	0·5 % Taurocholsäure	blauviolett	keine Fällung
2	0·2 „ „	detto	detto
3	0·1 „ „	detto	Trübung
4	0·05 „ „	detto	Trübung
5	0·01 „ „	violett	starker Niederschlag
6	1·0 % Glycocholsäure	blauviolett	keine Fällung
7	0·5 „ „	violett	starker Niederschlag
8	0.2 „ „	detto	detto
9	0·1 „ „	detto	detto
10	0·05 „ „	detto	detto
11	0·01 „ „	detto	detto
12	Ohne Zusatz	detto	detto
13	Ohne Gallensäure und ohne Speichel	blau	keine Fällung

Unter den obwaltenden Verhältnissen genügten daher 0·2% Tauro- oder 1% Glycocholsäure um die Zuckerbildung nicht eintreten zu lassen, bei 0·1 oder 0·05% Taurocholsäure wurden nur Spuren von Zucker gebildet.

Ganz unverändert scheint die Stärke allerdings nicht zu bleiben, denn sämmtliche Proben gaben nach einiger Zeit mit Jod nicht mehr die rein blaue, sondern eine mehr oder weniger violettblaue Färbung; was für ein Vorgang hier stattfindet, muss vorläufig dahingestellt bleiben, bestimmt ist nur, dass eine Zuckerbildung nicht eintritt, wenn der Gehalt an Taurocholsäure die oben angegebene Grenze überschreitet.

Wir wollen noch darauf hinweisen, dass derselbe Effect erst durch 5—10% Phenol oder 0·2—0·1% Salicylsäure erzielt wird.

d) Emulsinwirkung.

Die Amygdalinspaltung durch Emulsin wird durch die Taurocholsäure verhindert, während die Glycocholsäure auf dieselbe ohne Einfluss ist.

Je 20 CC. Amygdalinlösung (1:200) wurden mit je 1 CC. Mandelemulsion (4 Grm. bittere Mandeln mit Wasser auf 20 CC. verrieben und collirt) und steigenden Mengen der Gallensäuren versetzt, bei Brüttemperatur stehen gelassen. Die folgende Tabelle zeigt das Ergebniss der Versuchsreihe:

Nr.	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	Befund nach 2 Stunden	
		Geruch	Trommer's Probe
1	0·5 % Taurochols.	kein Bittermandelgeruch	fast keine Fällung [1]
2	0·2 „ „	deutlicher „	starke Fällung
3	0·1 „ „	detto	detto
4	0·03 „ „		
5	1·0 % Glycochols.		
6	0·5 „ „		
7	0·1 „ „		
8	Ohne Zusatz		
9	Ohne Gallensäure und ohne Emulsin	kein Geruch	keine Fällung

Hier bedingten also 0·5% Taurocholsäure die Verhinderung der Glycosidspaltung, während 1% Glycocholsäure noch ohne Wirkung war.

Im Anschlusse an diese Versuche seien noch einige mit einer aus Menschengalle dargestellten Säure unternommenen angeführt; dieselben rechtfertigen die schon eingangs aufgestellte Ansicht,

---

[1] Der ganz unbedeutende Niederschlag von Cu_2O rührte offenbar nur von dem Zucker der zugesetzten Mandelemulsion her, denn wenn man 1 CC. derselben auf das Volumen der Probon verdünnte, erhielt man mit Fehling'scher Lösung die gleiche Trübung.

dass die Gallensäuren anderer Thiere auch ganz ähnliche ferment- und fäulnisswidrige Wirkungen äussern dürften. Das Präparat war auf die im ersten Capitel beschriebene Art erhalten.

In der folgenden Tabelle sind drei kleine Versuchsreihen zusammengestellt; die erste betrifft den Einfluss der Gallensäure auf Fleischwasserfäulniss, die zweite den auf Speichelwirkung, die dritte jenen auf Pepsinverdauung. Die näheren Bedingungen waren dieselben, wie in den oben angeführten Versuchen.

Nr.	Probeflüssigkeit	Zugesetzte Gallensäure in Procenten der Flüssigkeit	Befund nach der angegebenen Zeit		
1	0·5 Grm. Rindfleisch und 20 CC. Wasser	1·0%	4 Tage	geruchlos bacterienfrei	
2		0·5%			
3		0·2%			
4		0		starke Fäulniss	
5	20 CC. Stärkekleister und 1 CC. Speichel	0·5%	6 Stunden	Jodreaction: blau	Trommer's Probe: kein Niederschlag
6		0·1%		violett	starke Fällung
7		0·0%		detto	detto
8	wie früher, jedoch kein Speichel	0·0%		blau	kein Niederschlag
9	20 CC. ¼ percentiger Salzsäure, 1 CC. Schweinsmagen-Glycerinextract und Fibrin	0·5%	6 Stunden	unverändert	
10		0·1%		verdaut	
11		0·0%		detto	
12	wie früher, jedoch kein Pepsin	0·0%		unverändert	

Über die Zersetzungsproducte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

„In Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, pag. 914, ist ein Körper C_6H_4O erwähnt, der bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids auftritt. Diesen habe ich genauer untersucht". So lautet der erste Satz einer Abhandlung von Märker,[1] aus welcher zu entnehmen ist, dass bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids, unter 300° der Körper C_6H_4O neben Phenol übergeht, während bei noch höherer Temperatur ein „terpentinartiges" Destillat erhalten wird, welches nicht untersucht wurde. Märker hat nun durch Erwärmen den Phenylalkohol „grösstentheils" entfernt und die zurückbleibende Verbindung C_6H_4O durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Er erhielt so weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 103°, deren Analysen zur Formel C_6H_4O führten. Die von Märker aus diesem Körper dargestellten Derivate hatten die den Formeln C_6H_3BrO, $C_6H_3(NO_2)O$ und $C_6H_3(NH_2)O$ entsprechende elementare Zusammensetzung. Es schien mir im hohen Grade auffallend, dass Märker ausdrücklich schreibt, er habe den von Limpricht aufgeführten Körper genauer untersucht, welcher erst bei 156° flüssig wurde, trotzdem er für seine Substanz den Schmelzpunkt 103° angibt und ohne darauf Rücksicht zu nehmen, dass sein Körper „seidenglänzende Nadeln" Limpricht's „kleine weisse Krystalle" darstellte. Auch Kraut[2] hat in seiner nach Versuchen von Schröder und Prinzhorn

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 249.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 150, pag. 1.

mitgetheilten Abhandlung: „Über Salicylverbindungen“ mehrfach des Körpers C_6H_4O Erwähnung gethan, ohne dieser Unterschiede zu gedenken und ohne selbst einen Schmelzpunkt anzugeben. Während Limpricht und Märker von dem Anhydride ausgingen, wie es nach der Angabe Gerhardt's[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natrium erhalten wird, hat Prinzhorn auch unter den Destillationsproducten seiner Trisalicylosalicylsäure, aus Salicylsäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid dargestellt, die Verbindung C_6H_4O aufgefunden und für sie eine dieser Formel entsprechende Zusammensetzung aus seinen Analysen berechnet. Weitere Angaben über diese interessante Verbindung konnte ich in der Literatur nicht auffinden. Ich unternahm die Wiederholung dieser Versuche in der Hoffnung, dass es mir gelingen werde, zunächst die Widersprüche in den Angaben der genannten Forscher aufzuklären und mit der Absicht, die Verbindung C_6H_4O, für welche ich als Molekularformel ein Vielfaches für wahrscheinlich hielt, genauer zu studiren. Vorgreifend will ich gleich mittheilen, dass mir weder das Eine noch das Andere gelungen, ja dass ich, trotz der zahlreichen Versuche, die ich ausgeführt habe, weder einen Körper von der Zusammensetzung, die der Formel C_6H_4O zukömmt, je auffinden konnte, noch einen solchen, welcher den Schmelzpunkt 103° gehabt hätte, dass ich vielmehr bei allen meinen diesbezüglichen Experimenten Resultate erzielte, die mit den Angaben Märker's und Kraut's durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Da es mir ferne lag, mich mit den verschiedenen Anhydriden der Salicylsäure selbst zu beschäftigen, ein Gegenstand, welcher, wie mir scheint, was deren Moleculargrösse und Constitution betrifft, noch nicht endgiltig erledigt ist, habe ich dieselben nicht analysirt, sondern mich damit begnügt, bei deren Darstellung auf das Genaueste die Vorschriften der betreffenden Autoren einzuhalten.

Zunächst wurde durch Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° Kraut's Trisalicylosalicylsäure dargestellt und die nur durch Auskochen mit Wasser, aber nicht weiter gereinigte

[1] Ebendaselbst 87, pag. 159.

Masse destillirt. Sie zersetzt sich unter starkem Aufblähen und in der Retorte bleibt ein nicht geringer kohliger Rückstand. Das Destillat, ein gelbes, nach Phenol riechendes Öl, wurde nochmals destillirt und das bis 190° flüchtige aufgefangen. Es erstarrte bald bei Winterkälte und konnte leicht als im Wesentlichen aus Phenol[1] bestehend erkannt werden. Der über 190° siedende Rückstand wurde mit stark verdünnter Kalilauge geschüttelt, der sich abscheidende gelbweisse, flockige Niederschlag filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Körper rein, denn der Schmelzpunkt 172—73° blieb nun constant. Es ist eine schöne weisse Substanz in feinen Nadeln aus Alkohol krystallisirend und bei ziemlich niederer Temperatur sublimirend.

Bei der Analyse, welche nach der Kopfer'schen Methode ausgeführt wurde, gaben:

0·2550 Grm. Substanz 0·0881 Grm. Wasser und 0·6532 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$
C.....	79·18	79·59
H.....	4·35	4·08

Ein Körper von der Zusammensetzuug $C_{13}H_8O_2$ ist kürzlich von Richter[2] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron dargestellt worden, nachdem derselbe schon früher von Merz und Weith[3] auf anderem Wege erhalten und als Carbonyldiphenyloxyd bezeichnet worden ist. Die von diesen Forschern beobachteten Schmelzpunkte (Richter 170°, Merz und Weith 174°) stimmen mit demjenigen meines Präparates sehr nahe überein. Da Richter noch mit dem Studium

[1] Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge wurde derselben das ganze Phenol und etwas Salicylsäure entzogen. Der Äther hinterliess nach dem Verdampfen eine geringe Menge des später zu beschreibenden krystallisirten Körpers $C_{13}H_8O_2$. Die Salicylsäure wurde in gebräuchlicher Weise vom Phenol getrennt und beide durch die bekannten Reactionen identificirt.

[2] Journal für pract. Chemie 23, pag. 349.

[3] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, pag. 187.

dieses Körpers beschäftigt ist, habe ich keine weiteren Versuche mit demselben angestellt, sondern nur zur besseren Identificirung constatirt, dass beim Verschmelzen mit Kalihydrat, wie dies Merz und Weith gezeigt haben, als Spaltungsproducte Salicylsäure und Phenol entstehen, welche in gewohnter Weise von einander getrennt und durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurden. Dass Kolbe und Lautemann's[1] lasylsaures Phenyloxyd, welches diese Forscher durch Destillation des Reactionsproductes von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron erhielten, nichts Anderes, als Carbonyldiphenyloxyd ist, darauf hat schon Richter aufmerksam gemacht.

Die von dem rohen Carbonyldiphenyloxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt; der Äther, mit Sodalösung geschüttelt, hinterliess nach dem Verdunsten Phenol. (Geruch, Krystallisation, Tribromphenol vom Schmelzpunkt 92° und Fichtenholzspanreaction.) Die Sodalösung wurde nach dem Ansäuern, wobei weisse, krystallinische Nadeln zur Ausscheidung kamen, mit Äther geschüttelt, der nach dem Verdunsten Salicylsäure als Rückstand zurückliess. (Schmelzpunkt, Eisenreaction.) In dieser Weise wurde bei allen folgenden Versuchen verfahren, um Salicylsäure, Phenol und das Ätherketon, eventuell das erwartete Phenylenoxyd von einander zu trennen und diese Substanzen zu erkennen. Kraut sagt in seiner Abhandlung nicht, in welcher Weise Prinzhorn sein Phenylenoxyd abschied, es geht aber aus einer Stelle derselben hervor, dass auch diese Substanz durch Kalilauge weder zersetzt, noch gelöst wurde, so dass ich dieselbe auf dem von mir eingeschlagenen Wege hätte finden müssen, falls sie bei der Destillation entstanden wäre.

Da ich von dem Vorgange Prinzhorn's insoferne abweichend verfuhr, als ich bei dem beschriebenen Versuche das Rohproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure durch Hitze zersetzte, während er dasselbe gereinigt hatte, so wiederholte ich die Destillation mit einem Materiale, welches nach Kraut's Angabe durch Extraction des Rohproductes mit Äther und Entfärben der Lösung mit Thierkohle gereinigt worden war. In die äthe-

[1] Annal d. Chem. u. Pharm. 115, pag. 196.

rische Lösung war höchstens die Hälfte des angewandten Rohproductes übergegangen, welche nach dem Abziehen des Äthers als gelbes, zähes Öl zurückblieb. Dieses, der früher beschriebenen Behandlung unterzogen, führte zu demselben Resultate, nur war hier die Ausbeute an $C_{13}H_8O_2$ eine bessere. Auch der in Äther unlösliche Antheil des Rohproductes gab bei der Destillation nichts als Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd. Es ist mir nie gelungen, einen bei 103° schmelzenden in Kalilauge unlöslichen Körper auch nur spurenweise zu entdecken.

Es wurde ferner Schiffs[1] Tetrasalicylid, aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid genau nach der Vorschrift bereitet, destillirt und auch dieses Präparat gab die drei genannten Zersetzungsproducte.

Schliesslich wurde auch das Einwirkungsproduct von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron, nachdem es mit siedendem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt und durch kochendes Wasser von Natronsalzen vollständig befreit worden war, der Untersuchung unterzogen. Ich konnte bei diesem Präparate, welches nach den Angaben Gerhardt's dargestellt war, welches also identisch mit jenem von Limpricht und von Märker verwendeten sein musste, und mit welchem unter Anderem auch Prinzhorn gearbeitet hatte, constatiren, dass, wie Letzterer angibt, beim Erhitzen auf 200° (im Ölbade) eine sehr langsame Zersetzung stattfindet. Der Retortenhals beschlägt sich mit einem spärlichen Sublimate, welches, nachdem die Temperatur einige Stunden auf 200° erhalten wurde, herausgenommen sich im Wesentlichen als aus Salicylsäure bestehend erwies, und nur minimale Spuren von in Kalilauge Unlöslichem enthielt; selbst bei 300° ist die Zersetzung noch äusserst langsam; erst wenn man über directem Feuer noch höher destillirt, geht ein beinahe ganz erstarrendes gelbes Öl, zuletzt ein dickes Öl, wahrscheinlich Märker's „terpentinartige" Substanz, über, welche aber auch schon beim Schütteln mit Wasser zu einer halbfesten Masse erstarrt. Das gesammte Destillat wurde mit Kalilauge geschüttelt und wie immer behandelt. In der alkalischen Lösung wurde, wie in den vorstehend beschriebenen Versuchen, Phenol

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 218.

und Salicylsäure gefunden. Das in Kalilauge Unlösliche bestand aus Carbonyldiphenyloxyd neben einer amorphen, nach dem Schmelzen glasartig erstarrenden Substanz, wahrscheinlich Märker's „terpentinartiger" Körper. Durch Sublimation des Ersteren konnte leicht eine Trennung erzielt werden.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des Carbonyldiphenyloxyds mit jener des Phenylenoxydes

	$C_{13}H_8O_2$	C_6H_4O
O.....	79·59	78·26
H.....	4·08	4·35
O.....	16·33	17·39

so wäre es bei der nicht allzu grossen Verschiedenheit derselben nahe liegend, die Resultate Limpricht's und Prinzhorn's dadurch erklären zu wollen, dass diese beiden Chemiker nicht ganz reine Substanzen in Händen hatten;[1] dieser Auslegung würde sich aber der Umstand entgegenstellen, dass Prinzhorn eine der Analysen seines Phenylenoxydes mit einem Präparat ausgeführt hat, welches fünfzehn Stunden lang mit Jodwasserstoff auf 200° erhitzt worden war, ohne seine Zusammensetzung zu verändern, eine Behandlung, bei welcher Carbonyldiphenyloxyd zu Methylendiphenyloxyd reducirt wird. Märker's Substanz zeigt einerseits eine zu grosse Differenz im Schmelzpunkt, anderseits eine zu gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Derivate mit den für die procentische Zusammensetzung der Substitutionsproducte des Phenylenoxydes berechneten Zahlen, als dass man annehmen dürfte, er hätte ein unreines Präparat in Händen gehabt. Einen Grund dafür anzugeben, wesshalb ich bei möglichst genauer Einhaltung der mitgetheilten Versuchsbedingungen ein anderes Resultat erzielt habe als die genannten Forscher, ist mir nicht möglich. Vielleicht wird sich eine Aufklärung aus den noch ausstehenden ausführlichen Berichten über Richter's Untersuchungen ergeben.

[1] Ein kleiner Gehalt an Salicylsäure (C = 60·9, H = 4·3) könnte leicht den Kohlenstoffgehalt so weit herabdrücken.

Zur Kenntniss der Destillationsproducte des paraoxybenzoesauren Kalkes.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

In einer vor ungefähr einem Jahre in Gemeinschaft mit Herzig[1] publicirten Arbeit „Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoesäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation" geschah einer Substanz Erwähnung, welche bei der Destillation des entwässerten paraoxybenzoesauren Kalkes als in Kalilauge unlöslicher Rückstand im Destillate sich vorfand und in Folge dieser Unlöslichkeit leicht von dem in weitaus überwiegender Menge entstandenen Phenol getrennt werden konnte. Wir beschrieben den durch Krystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigten Körper, als bei 99° schmelzende meist gekrümmte Nadeln, welchen ein an Diphenylenoxyd erinnernder Geruch eigenthümlich ist, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften wir aber damals, wegen der äusserst geringen Quantität die uns zur Verfügung stand, nicht ermitteln konnten.

Da ich im Besitze grösserer Quantitäten Anissäure war, stellte ich mir nun Paraoxybenzoesäure dar und destillirte 240 Grm. des trockenen Kalksalzes ganz in der Weise, wie ich es früher mit Herzig gethan hatte. Das Destillat wurde durch Destillation von der Hauptmenge des entstandenen Phenols, befreit und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge behandelt. Das Unlösliche wurde abfiltrirt und gewaschen. Es wog trocken $7^1/_2$ Grm. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdämpfen destillirt, wobei sie sich als sehr leicht flüchtig erwies

---

[1] Monatshefte für Chemie III., pag. 126.

und sich in Gestalt kleiner weisser Nädelchen oder Blättchen condensirte. In der Retorte blieb nur ein geringer brauner schmieriger Rückstand zurück. Die abfiltrirten Krystalle wurden nun mit wenig siedendem Weingeist behandelt, wobei eine schwere ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrte, zurückblieb. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten schöne quadratische, weisse Blättchen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 83—84° zeigten. Auch nach dem Sublimiren, welches bei 100° schon leicht erfolgt, wurde derselbe Schmelzpunkt beobachtet. Wenn nun schon dieses Verhalten, sowie auch der charakteristische Geruch es wahrscheinlich machten, dass die vorliegende Substanz Diphenylenoxyd sei, so konnte darüber kein Zweifel mehr obwalten, als die Pikrinsäureverbindung daraus dargestellt wurde, deren Aussehen und Schmelztemperatur (93°) vollkommene Übereinstimmung ergab.

Auch die Analyse führte zur Formel des Diphenylenoxyds.

0·2548 Grm. gaben 0·1089 Grm. Wasser und 0·8014 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O$
C.....	85·79	85·71
H.....	4·79	4·76

Der in Weingeist schwerer lösliche Rückstand, wurde, um ihn vollständig von Diphenylenoxyd zu trennen, auf ein grösseres Uhrglas gebracht, dieses mit zwei über einander gestülpten Trichtern bedeckt und auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, so lange noch etwas absublimirte. Das Sublimat hatte den Schmelzpunkt des Diphenylenoxydes und gab eine bei 93° flüssig werdende Pikrinsäureverbindung, während als Rückstand auf dem Uhrglase eine bei der Temperatur des siedenden Wassers fest bleibende strahlig-krystallinische Masse zurückblieb. Diese lässt sich leicht durch Sublimation reinigen, wobei sie in Gestalt feiner langer seidenglänzender Nadeln erhalten wird. Aus absolutem Alkohol schiesst der Körper in sternförmig gruppirten Nadeln an, welche in der Regel ziemlich dünn sind. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 172°—73°.

Die Analyse führte zur einfachsten Formel $C_{13}H_8O_2$.

0·2722 Grm. Substanz gaben 0·1042 Grm. Wasser und 0·7920 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$
C.....	79·35	79·59
H.....	4·25	4·08

Der Körper ist also dasselbe Carbonyldiphenyloxyd, von welchem in vorstehender Abhandlung die Rede ist. In der Kalischmelze zerfällt er, wie dieses, in Salicylsäure und Phenol.

Es blieb mir nun noch übrig, an der Hand der jetzt mit grösseren Quantitäten gemachten Erfahrungen zur Untersuchung jener kleinen Menge (etwa 80—90 Mgrm.) des in Kalilauge unlöslichen Destillates zurückzukehren, welches Herzig und ich seinerzeit erhalten hatten. Ich unterwarf auch diese der Sublimation auf kochendem Wasserbade und erhielt neben bei 82° schmelzenden Blättchen einen strahlig-krystallinischen bei 100° festen Rückstand, der bei Sublimation in ein Uhrgläschen, bei 170° schmelzende Nädelchen lieferte. Es war also auch hier die Gegenwart derselben zwei Substanzen nachweisbar.

Die Zersetzung des paraoxybenzoesauren Kalkes durch Hitze liefert demnach als flüchtige Producte neben Phenol in untergeordneter Menge Diphenylenoxyd und Carbonyldiphenyloxyd. Letzteres kann als ätherartiges Anhydrid eines Dioxybenzophenons aufgefasst werden. Die Bildung eines solchen in dem vorliegenden Falle, wäre eine der allgemeinen Methode der Ketondarstellung vollkommen sich anreihende Reaction und die in Gemeinschaft mit Herzig ausgeführte Untersuchung wurde, wie aus unserer Abhandlung hervorgeht, thatsächlich mit Rücksicht auf die mögliche Vervollständigung der Reihe bekannter isomerer Dioxybenzophenone in Angriff genommen. Man könnte daher vielleicht annehmen, dass ein Theil des paraoxybenzoesauren Kalkes sich in der Weise zersetze, dass aus primär gebildetem Dioxybenzophenon durch Wasseraustritt das Ätherketon entstehe.

Dann ist aber auch die Annahme einer in irgend einem Stadium der Reaction vor sich gehenden Umlagerung aus der Para- in die Orthostellung nothwendig, da für das Carbonyldiphenyloxyd, sowohl wegen seines Entstehens aus Salicylderivaten, als wegen seiner Spaltung in Salicylsäure und Phenol, Eine Orthostellung sicher gestellt, die zweite wahrscheinlich ist. Bei der bekannten Leichtigkeit solcher Übergänge aus der Para- in die Orthoreihe, namentlich bei hoher Temperatur, würde diese Annahme keine Schwierigkeit machen.

Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

Vor einiger Zeit[1] habe ich durch Oxydation des Sulfhydantoïns mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure das Kaliumsalz einer als Carbamidsulfonessigsäure bezeichneten Säure erhalten und näher beschrieben. Die Bildung, sowie die Eigenschaften der Verbindung liessen vermuthen, dass man es mit einem aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarten Körper zu thun habe, und es gelang in der That, durch salpetrige Säure daraus Sulfonessigsäure zu erhalten, wobei freilich das zweite Spaltungsproduct, der Harnstoff, in Kohlensäure und Stickstoff zerlegt wurde. Bewirkt man aber die Spaltung durch Barythydrat, so lässt sich auch der Harnstoff leicht in theoretischer Menge isoliren, wie folgender Versuch zeigt.

Als 6 Grm. des Kalisalzes in einem Kölbchen mit heiss gesättigtem Barytwasser zum Kochen erhitzt wurden, trat nur schwacher Geruch nach Ammoniak auf, und es schied sich alsbald ein schweres Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskope die für den sulfonessigsauren Baryt charakteristischen von Carius[2] beschriebenen Täfelchen zeigte. Um nur eine Basis in der Lösung zu haben, wurde ohne Rücksicht auf die krystallinische Ausscheidung verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschusse zugegeben, einige Zeit in mässiger Wärme bis zur vollständigen

---

1 Monatshefte für Chemie I. 978.

2 Annal. Chem. Pharm. 124, 55.

Zersetzung des abgeschiedenen Barytsalzes digerirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus der verdünnten Flüssigkeit der Schwefelsäureüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser ausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde am Wasserbade eingedampft und der krystallinische, barytfreie Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben dünne Nadeln und Prismen, die, mit Salpetersäure übergossen, sofort zu den bekannten Formen des salpetersauren Harnstoffs erstarrten und auch nach dem Erhitzen im Proberöhrchen mit Kupfersulfat und Lauge die Biuretreaction gaben. Eine Stickstoffbestimmung in der umkrystallisirten Verbindung lieferte die für Harnstoff erforderlichen Zahlen, nämlich 46·29% N statt der berechneten 46·67%.

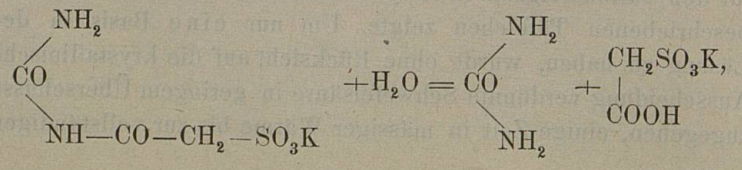
Die Gesammtmenge an Harnstoff betrug 1·3 Grm., während nach der Theorie aus 6 Grm. des Kalisalzes 1·6 Grm. erhalten werden sollten.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit starkem Alkohol gefällt. Dadurch schied sich ein krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskope oktaëdrische Krystalle bildete und leicht als saures sulfonessigsaures Kalium erkannt wurde; die Menge desselben betrug 4·4 Grm., während sich theoretisch 4·8 Grm. ergeben sollten.

0·343 Grm. der getrockneten Verbindung gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·164 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0·0735 Grm. K.

Gefunden	Saures, sulfonessigsaures Kalium verlangt:
21·44% K.	21·91% K.

Das carbamidsulfonessigsaure Kalium wird also durch kurzes Erwärmen mit Barythydrat unter Wasseraufnahme quantitativ in Harnstoff und saures, sulfonessigsaures Kalium zerlegt:



wodurch ein neuer Beweis für die Richtigkeit der schon früher angenommenen Constitution dieser Verbindung erbracht ist.

Das erwähnte Auftreten von sulfonessigsaurem Baryt bei obiger Zersetzung erklärt sich leicht durch das Verhalten des sauren sulfonessigsauren Kaliums gegen Barythydrat. Versetzt man nämlich eine wässerige Lösung dieses Salzes mit überschüssigem, warm gesättigtem Barytwasser, so fällt sulfonessigsaurer Baryt als krystallinisches Pulver aus, während die filtrirte und vom Barytüberschusse durch Kohlensäure befreite Lösung nach dem Einengen und Fällen mit Alkohol neutrales sulfonessigsaures Kalium ergibt, welches unter diesen Umständen wasserfrei[1] und in dünnen Täfelchen erhalten wird.

0·287 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·229 Grm. Ba SO_4.

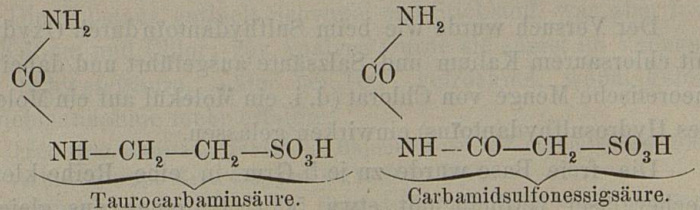
Gefunden	Berechnet für sulfonessigsauren Baryt:
46·91% Ba	C_2H_2 Ba $SO_5 + H_2O$
	46·76% Ba.

0·288 Grm. im Exsiccator getrocknetes Kalisalz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·233 Grm. K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für sulfonessigsaures Kalium:
36·25% K.	$C_2H_2K_2SO_5$
	36·11% K

Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns, Bildung von Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid.

Schon gelegentlich meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand wies ich auf den nahen Zusammenhang der von Salkowski entdeckten Taurocarbaminsäure[2] mit der Carbamidsulfonessigsäure hin, zu welcher erstere in derselben Beziehung steht, wie die Isäthionsäure zur Sulfonessigsäure:



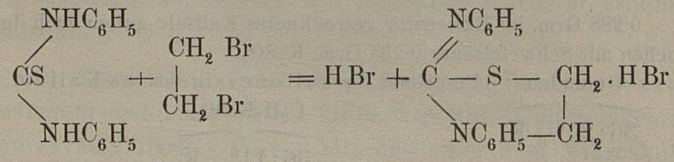
[1] Das aus Wasser krystallisirte Salz besitzt die Zusammensetzung: $C_2H_2K_2SO_5 + H_2O$.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. VI, 744 u. 1191.

Es gelang mir jedoch nicht, das Kaliumsalz der Taurocarbaminsäure durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure in jenes der Carbamidsulfonessigsäure überzuführen.

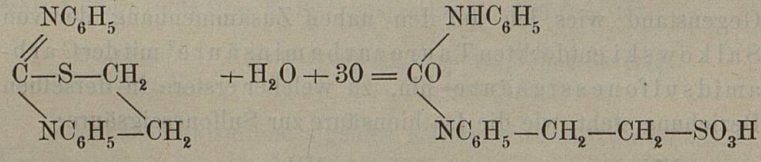
Nach dem Bekanntwerden der Versuche Fr. Carl's,[1] der aus Isäthionsäure durch Oxydation mit Chromsäure Sulfonessigsäure erhielt, versuchte ich auch dieses Oxydationsmittel, jedoch ebenfalls mit negativem Erfolge.

Es ist mir aber jetzt in anderer Weise gelungen, den experimentellen Beweis für die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen zu erbringen. Ich benützte dazu das von Will[2] entdeckte Diphenylhydrosulfhydantoïn, das beim Erhitzen gleicher Moleküle von Sulfocarbanilid und Äthylenbromid gemäss der Gleichung:



als bromwasserstoffsaures Salz erhalten wird.

Dieser Körper musste bei der Oxydation, wenn der Process in entsprechender Weise wie beim gewöhnlichen Sulfhydantoïn abliefe, eine Diphenyltaurocarbaminsäure liefern:



Der Versuch wurde wie beim Sulfhydantoïn durch Oxydiren mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure ausgeführt und dabei die theoretische Menge von Chlorat (d. i. ein Molekül auf ein Molekül des Hydrosulfhydantoïns) einwirken gelassen.

Die freie Base wurde zu je 5 Grm. in eine Reihe kleiner Bechergläser vertheilt mit etwa 50 C. C. eines aus gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 63.

[2] daselbst XIV, 1490.

übergossen und, sobald sich Alles gelöst hatte, nach und nach 2·4 Grm. feingepulverten chlorsauren Kaliums eingetragen. Die Einwirkung erfolgt öfter von selbst oder es genügt gelindes Erwärmen. Vor dem Zugeben einer neuen Portion des Oxydationsmittels hat man Sorge zu tragen, dass sich das Gemisch genügend abgekühlt hat, weil sonst die Reaction sehr heftig und das Product durch zu weit gehende Oxydation verdorben wird. Ist die gewogene Menge von Kaliumchlorat eingetragen, so stellt man die Gläser an einen kühlen Ort, wobei sich nach einigen Stunden das Oxydationsproduct vollständig, theils in Form eines braunen, den Wänden anhängenden Harzes, theils als weisses, krystallinisches Pulver absetzt. Die salzsaure Mutterlauge wird abgegossen, das Product mit Wasser gewaschen, wobei man meist ein Krystallinischwerden des braunen Harzes bemerkt, und auf einem Filter gesammelt.

Die Verarbeitung der mit den Waschwässern vereinigten Mutterlaugen wird später beschrieben werden.

Das erhaltene Rohproduct wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei man einen aus dünnen, schimmernden Blättchen bestehenden Brei erhält, den man am besten mittelst der Wasserluftpumpe trocken saugt. Die dunkelgrün gefärbten Mutterlaugen liefern bei weiterem Einengen noch ein oder zwei Krystallisationen, die minder rein sind, bis zuletzt eine dunkle, schmierige Masse in nicht unbedeutender Menge hinterbleibt.

Zur weiteren Reinigung werden die vereinten Krystallisationen mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, gut abgepresst und noch 8 — 10 Mal aus siedendem Alkohol oder Eisessig unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Substanz enthielt Schwefel und Stickstoff, war aber frei von Kalium und Chlor; zur Analyse wurde sie zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

I. 0·260 Grm. Substanz gaben im Bajonnetrohr mit chromsaurem Blei verbrannt 0·566 Grm. CO_2 und 0·112 Grm. H_2O.

II. 0·245 Grm. Substanz, im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0·533 Grm. CO_2 und 0·110 Grm H_2O.

III. 0·2987 Grm. Substanz gaben 24 C. C. N bei 15° und 725·7^{mm} b.

IV. 0·209 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·1647 Grm. $BaSO_4$.

V. 0·2435 Grm. Substanz gaben im Schiffchen mit $K_2Cr_2O_7$ überschichtet und verbrannt 0·5265 Grm. CO_2 und 0·104 Grm. H_2O.

Oder in Percente umgerechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
C	59·37	59·33	—	—	59·22	59·31
H	4·79	4·99	—	—	4·75	4·84
N	—	—	9·13	—	—	9·13
S	—	—	—	10·82	—	10·82

Die Zahlen führen zur Formel $C_{15}H_{14}N_2SO_3$, welche verlangt:

	Berechnet		Gefundenes Mittel
C_{15}	180	59·60	59·31
H_{14}	14	4·64	4·84
N_2	28	9·27	9·13
S	32	10·60	10·82
O_3	48	15·89	15·90
	302	100·00	100·00

Eine solche Zusammensetzung kommt einem Körper zu, der um ein Molekül Wasser weniger enthält, als die erwartete Diphenyltaurocarbaminsäure und also als deren Anhydrid zu bezeichnen ist. Seine Bildung erfolgt gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Diphenylhydrosulfhydantoïn}}{C_{15}H_{14}N_2S+3O} = \underset{\text{Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid.}}{C_{15}H_{14}N_2SO_3}$$

Die Ausbeute an reiner Substanz wurde durch das häufige Umkrystallisiren allerdings ziemlich verringert, doch erhielt ich aus 80 Grm. Diphenylhydrosulfhydantoïn etwa 22 Grm. nahezu farblosen Productes.

Eigenschaften. Das Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid ist in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich, ziemlich leicht wird es von siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem es beim raschen Erkalten in dünnen, schimmernden Blättchen, bei langsamem Abkühlen aber in farblosen, stark glänzenden Nädelchen, die mitunter zu lockeren Büscheln vereinigt sind, anschiesst. Eisessig löst die Substanz schon in der Kälte reichlich, noch leichter beim Erhitzen. Der Körper schmilzt bei 186—187° C. unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure und anilinartig riechenden Dämpfen.

Einwirkung von Barythydrat auf das Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid.

Um Spaltungsproducte zu erhalten, wurde die Einwirkung von Barythydrat im geschlossenen Rohr bei 120° versucht, später zeigte sich jedoch, dass dies gar nicht nothwendig ist, indem durch Barytwasser schon beim gelinden Sieden, selbst schon bei längerem Digeriren am Wasserbade Spaltung erfolgt. Nach einiger Zeit sind die Nadeln des Anhydrides verschwunden und im Kolben hat sich kohlensaurer Baryt abgeschieden, dem nur eine geringe Menge organischer Substanz beigemengt war. Nachdem aus dem alkalisch reagirenden Filtrate der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt war, wurde die noch barythältige Flüssigkeit am Wasserbade eingeengt, wonach sie beim Erkalten oft bis auf den letzten Tropfen zu dünnen Blättchen eines Barytsalzes erstarrte. Beim Wiederauflösen machte sich häufig eine milchige Trübung bemerkbar, die aber bei weiterem Erhitzen der Lösung unter Auftreten von Anilingeruch verschwand. Dieser Befund, zusammengehalten mit der Möglichkeit, dass bei der Zersetzung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides leicht Anilin als eines der Spaltungsproducte auftreten konnte, bewog mich, bei weiteren Versuchen von vornherein darauf Rücksicht zu nehmen. Dazu wurde eine neue Partie des Anhydrides mit Barytwasser zerlegt und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Baryumcarbonates mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Abdestilliren ein röthlich gelbes Öl, das sowohl den Geruch des Anilins wie dessen charakteristische Reactionen mit Chlorkalk und Kaliumbichromat zeigte und auch die Isonitrilreaction gab, somit zweifelsohne Anilin war.

Das erwähnte, neben Anilin gebildete Barytsalz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in dünnen, glänzenden Schüppchen erhalten, die über Schwefelsäure Wasser abgaben und trüb wurden.

Analysen. Dieselben mit bei 100° C getrockneter Substanz ausgeführt, ergaben:

I. 0·214 Grm. Substanz lieferten, mit H_2SO_4 abgeraucht 0·093 Grm. Ba SO_4.

II. 0·246 Grm. der Verbindung gaben im Schiffchen verbrannt 0·3235 Grm. CO_2 und 0·088 Grm. H_2O.

III. 0·2375 Grm. Substanz gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen und mit Ba Cl_2 gefällt 0·1952 Grm. Ba SO_4.

IV. 0·2575 Grm. Substanz lieferten 11·5 C. C. Stickstoff bei 14·5° C. und 723^{mm} b.

V. 0·271 Grm. der Verbindung gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·116 Grm. Ba SO_4.

Oder in Percente umgerechnet:

	I	II	III	IV	V	Mittel.
C.....	—	35·86	—	—	—	35·86
H	—	3·97	—	—	—	3·97
N	—	—	—	5·07	—	5·07
S.....	—	—	11.34	—	—	11·34
Ba.....25·55		—	—	—	25·17	25·36

Diese Zahlen führen zu der Formel eines phenylamidoisäthionsauren Baryums: $(C_8H_{10}NSO_3)_2$ Ba, welche verlangt:

		Berechnet:	Gefundenes Mittel:
C_{16}....	192	35·75	35·86
H_{20}....	20	3·72	3·97
N_2	28	5·21	5·07
S_2	64	11·92	11·34
O_6	96	17·88	18·40
Ba	137	25·51	25·36
Mol. =	537	100·00	100·00

Zu den Wasserbestimmungen ist die Substanz im lufttrockenen Zustande verwendet worden.

I. 0·350 Grm. verloren im Trockenschranke bei 110 0·0325 Grm. H_2O.

II, 0·520 Grm. verloren 0·0465 Grm. H_2O.

III. 0·284 Grm. verloren 0·0255 Grm. H_2O.

Im krystallisirten Zustande enthält mithin das phenylamidoisäthionsaure Baryum 3 Moleküle Wasser, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Gefunden:			Berechnet für $(C_8H_{10}NSO_3)_2$ Ba $+3H_2O$:
I.	II.	III.	
9·28	8·94	8·98	9.17% H_2O.

Es haben sich also bei der Zerlegung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides durch Barythydrat Kohlensäure, Anilin und Phenylamidoisäthionsäure als Spaltungsproducte ergeben und der Process lässt sich durch folgende Gleichung:

$$C_{15}H_{14}N_2SO_3 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_5 . NH_2 + C_8H_{11}NSO_3$$

ausdrücken.

Die Spaltung verläuft vollständig analog der von Salkowski[1] an der gewöhnlichen Taurocarbaminsäure unter Einwirkung von heiss gesättigtem Barytwasser bei 130—140° C. beobachteten, wobei Kohlensäure, Ammoniak und Taurin auftreten:

$$C_3H_8N_2SO_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_2H_7NSO_3$$

Eigenschaften des phenylamidoisäthionsauren Baryums. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in dünnen, zu warzenartigen Drusen vereinigten Blättchen, die in reinem Zustande vollkommen weiss sind, meist aber eine schwach gelblich-graue Farbe besitzen. Verdünnter Alkohol löst das Salz in der Wärme ziemlich leicht, dagegen wird es aus concentrirter wässeriger Lösung durch absoluten Alkohol in Blättchen gefällt. Mit den gewöhnlichen Metallsalzen gibt es keine Niederschläge, es scheinen demnach die meisten anderen Salze leicht löslich zu sein. Mit Silbernitrat tritt nach einigem Stehen Reduction unter Abscheidung von pulverförmigem Silber ein. Im Röhrchen erhitzt, verknistern die Krystalle; später findet unter Entwicklung von Anilingeruch Verkohlung statt, ohne dass die Substanz vorher schmelzen würde.

Versetzt man das Barytsalz mit der äquivalenten Menge von schwefelsaurem Kalium, filtrirt das Baryumsulfat ab und verdampft das Filtrat am Wasserbade, so erhält man das Kaliumsalz der Phenylamidoisäthionsäure in Gestalt dünner, lebhaft glänzender Schüppchen, die meist ebenfalls zu kleinen Warzen oder Drusen angeordnet und in Wasser sehr leicht löslich sind.

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 745.

Phenylamidoisäthionsäure oder Phenyltaurin

$$\begin{array}{l} CH_2 . NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . SO_3H \end{array}$$

Die freie Phenylamidoisäthionsäure oder das Phenyltaurin, wie man die Substanz auch nennen kann, erhält man leicht durch Zersetzen des Barytsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Einengen des Filtrates, wobei dieses beim Erkalten zu einem dünnen Brei von Krystallflittern erstarrt, die, abgepresst und getrocknet, farblose, stark silberglänzende Blättchen darstellen.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme erfolgte.

I. 0·25325 Grm. Substanz gaben im Schiffchen mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4435 Grm. CO_2 und 0·1285 Grm. H_2O.

II. 0·290 Grm. Substanz lieferten 19·3 C. C. Stickstoff bei 15° C und 720·4^{mm} b.

Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{11}NSO_3$:
	I.	II.	
C.....	47·76	—	47·76
H	5·64	—	5·47
N	—	6·98	6·97

Eigenschaften. Die Phenylamidoisäthionsäure löst sich mit stark saurer Reaction in Wasser und ist auch im Stande kohlensaure Salze zu zerlegen, verhält sich also wie eine ausgesprochene Säure, was den indifferenten Eigenschaften des gewöhnlichen Taurins gegenüber hervorgehoben zu werden verdient. In Alkohol und Äther ist das Phenyltaurin unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 260° C. Am Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Braunfärbung und hinterlässt eine glänzende, etwas schwer verbrennliche Kohle.

Die Phenylamidoisäthionsäure lässt sich auch in beträchtlicher Menge aus den früher erwähnten, von der Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns herrührenden, salzsauren Flüssigkeiten gewinnen. Dieselben wurden zunächst zur Entfernung der

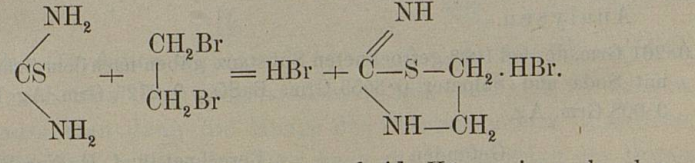
Salzsäure und Abscheidung des Chlorkaliums eingeengt, worauf die restirenden Mutterlaugen blumenkohlartige Krystallaggregate absetzten, die abgesaugt und mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt wurden. Da aber auf diesem Wege kein farbloses Product zu erhalten war und ich anderseits die Vermuthung hatte, dass diese stark sauer reagirenden Krystalle nur verunreinigtes Phenyltaurin seien, so stellte ich durch Übersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure das Barytsalz dar, welches sich leicht rein erhalten liess, da mit dem kohlensauren Baryt zugleich schmierige Verunreinigungen gefällt wurden. Dasselbe krystallisirte in eben den Schüppchen, wie das früher beschriebene Salz und gab auch bei der Analyse auf phenylamidoisäthionsaures Baryum stimmende Zahlen. (Analyse IV und V der obigen Zusammenstellung sind mit einem solchen Präparate ausgeführt.)

Es wird also bei der Bildung des Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrides durch Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoïns stets ein Theil des ersteren weiter zersetzt und findet sich dann in den Mutterlaugen als Phenyltaurin vor.

Bildung und Oxydation des Imidocarbaminthiosäureäthylenesters.

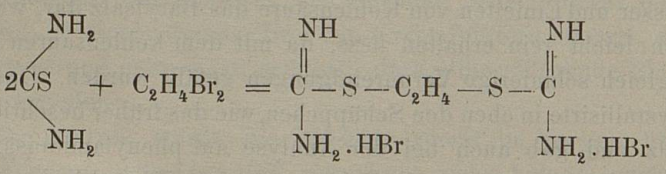
Die vorstehenden Resultate liessen es wünschenswerth erscheinen, die Oxydation auch auf das nicht substituirte Hydrosulfhydantoïn auszudehnen, wobei sich die Bildung von Taurocarbaminsäure und Taurin erwarten liess.

Das bisher noch unbekannte Hydrosulfhydantoïn wurde, analog der Bildung der diphenylirten Verbindung, durch Einwirkung von Äthylenbromid auf gewöhnlichen Thioharnstoff nach der Gleichung:



darzustellen versucht. Erhitzt man beide Körper im molecularen Verhältnisse, so bemerkt man gar keine Entwicklung vom Bromwasserstoff und es bleibt immer ein Theil des Äthylenbromides

unverbunden. Auch bei verschieden abgeänderten Versuchsbedingungen wollte es nicht gelingen, eine Reaction im Sinne obiger Gleichung zu erzielen; stets wirkte das Äthylenbromid auf den Thioharnstoff in der Weise ein, dass zwei Moleküle des letzteren sich mit einem Molekül des Bromides zu dem Bromhydrat einer Base verbanden, welche als der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure anzusprechen ist:



Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man feingepulverten Thioharnstoff mit Alkohol und etwas mehr Äthylenbromid, als obiger Gleichung entspricht, einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Sobald eine herausgenommene Probe, mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, nicht mehr geschwärzt wird, ist die Reaction beendet. Man erhält ein weisses, schweres Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim langsamen Erkalten schiessen grosse, oft 3—4 Cm. lange und 1 Cm. breite, weisse Prismen von meist treppenartigem Aufbau an, die in ihrem äusseren Habitus denen des Sulfoharnstoffs sehr ähnlich sehen. Mitunter werden auch besser ausgebildete, dünne, vierseitige Nadeln erhalten, die zu Sternen oder lockeren Drusen verwachsen sind und sich durch grosses Lichtbrechungsvermögen auszeichnen.

Die Verbindung ist in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, weniger in Weingeist löslich. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz unter Braunfärbung und entwickelt Dämpfe von furchtbar lauchartigem Geruche.

Analysen.

0·261 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·3553 Grm. $BaSO_4$, 0·2726 Grm. Ag Br und 0·008 Grm. Ag.

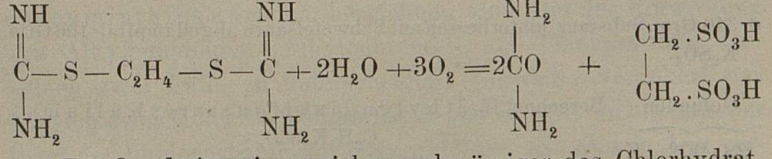
Gefunden	Berechnet für $C_4H_{12}N_4S_2Br_2$
S.....18·70%	18·82%
Br....46·74%	47·06%

Eigenschaften. Mit Silbernitrat gibt die wässerige Lösung einen Niederschlag von Bromsilber. Versetzt man eine concentrirte Lösung mit Lauge, so scheidet sich nach einiger Zeit ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der wahrscheinlich die freie Basis darstellt, aber nicht weiter untersucht wurde. Zugleich tritt intensiver Mercaptangeruch auf, es scheint sich also unsere Basis wie die von Bernthsen und Klinger[1] dargestellten Verbindungen zu verhalten, indem sie beim Abscheiden aus ihren Salzen theilweise in Dicyandiamid und Äthylenmercaptan zerfällt. Digerirt man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit überschüssigem Chlorsilber, so wird alles Brom gegen Chlor ausgetauscht und man erhält beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade das entsprechende Chlorhydrat in Gestalt kugelförmiger Drusen, die sich aus feinen Nädelchen zusammensetzen. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich als das bromwasserstoffsaure; zur Analyse wurde es bei 100° C. getrocknet.

0·2765 Grm. Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0·2955 Grm. AgCl und 0·0062 Grm. Ag, entsprechend 0·0791 Grm. Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_{12}N_4S_2Cl_2$:
28·61% Cl.	28·29% Cl.

Auch der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure wurde der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure unterworfen und dabei die Menge des Chlorates so berechnet, dass beide Schwefelatome der Verbindung in Sulfongruppen übergeführt werden konnten; denn es liess sich dabei schon von vorneherein die Bildung von Harnstoff- und Äthylendisulfonsäure erwarten:



Zur Oxydation eignet sich zweckmässiger das Chlorhydrat, aber auch das bromwasserstoffsaure Salz lässt sich verwenden, nur muss man dann die Menge des Chlorats soweit vermehren, dass das frei werdende Chlor auch zur Deplacirung des Broms hinreicht. Die Oxydation wurde in ganz gleicher Weise, wie in

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 492 u. 12, 574.

den früheren Versuchen vorgenommen; wendet man das Bromhydrat an, so entweichen stets Bromdämpfe und die Flüssigkeit färbt sich von ausgeschiedenem Brom gelb. Als sie zuletzt farblos geworden und alles Kaliumchlorat eingetragen war, wurde am Wasserbade zur Trockne verdampft, um den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure zu entfernen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge genau neutralisirt und nach dem neuerlichen Verdampfen mit absolutem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess beim Verdunsten farblose Nadeln von Harnstoff. (Gefunden 46·55% N, berechnet 46·67% N.) Der in Alkohol unlösliche Rückstand musste neben Chlorkalium das Kaliumsalz der zu erwartenden Äthylendisulfonsäure enthalten, unter dem Mikroskope zeigten sich neben Würfeln von Chlorkalium dünne Nadeln und Prismen. Durch fractionirte Krystallisation konnte eine Trennung beider Salze nicht bewerkstelligt werden; ich versuchte daher die Abscheidnng des Chlorkaliums dadurch zu bewirken, dass ich dasselbe in ein in Alkohol lösliches Salz verwandelte, welches sich alsdann von dem darin unlöslichen äthylendisulfonsauren Kalium trennen lassen musste. Die Lösung obigen Salzgemisches wurde desshalb mit essigsaurem Silber versetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt und der Rest des Silbers durch Schwefelwasserstoff entfernt. Der nach dem Eindampfen bleibende Rückstand konnte neben dem Salze der Äthylendisulfonsäure nur mehr Kaliumacetat enthalten; er wurde in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in starkem Alkohol fliessen gelassen, wodurch eine voluminöse, bald krystallinisch werdende Fällung entstand, die abfiltrirt, im Vacuum getrocknet und analysirt wurde

0·340 Grm. Substanz hinterliessen mit Schwefelsäure abgedampft 0·196 Grm. K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für äthylendisulfonsaures Kalium $C_2H_4K_2S_2O_6$[1]
28·90% K	29·32% K

[1] Husemann (Annal. Chem. Pharm. 126, 274), der das Kaliumsalz der Äthylendisulfonsäure näher beschrieb, erhielt, wie ich, nur wasserfreies Salz, während J. Guareschi (Berliner Ber. 12, 682) dasselbe in einer kurzen Zusammenstellung als mit 2 Molekülen Wasser krystallisirend angibt.

Ein anderer Theil des gefällten Kaliumsalzes wurde aus Wasser umkrystallisirt und bildete darnach dicke, farblose, vierseitige Nadeln.

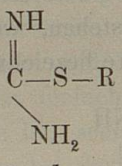
0·286 Grm. gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·185 Grm. K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet
29·00	29·32

Es wurden demnach bei der Oxydation des Äthylenesters der Imidocarbaminthiosäure in der That die erwarteten Producte: Äthylendisulfonsäure und Harnstoff gebildet.

Allgemeine Bemerkungen über die Bildung und Zersetzung der sich von der Imidocarbaminthiosäure ableitenden Basen.

Wie durch die Versuche von Bernthsen und Klinger[1] und später durch Will[2] und Rathke[3] nachgewiesen wurde, werden bei Einwirkung von Alkylhaloiden auf Thioharnstoffe Salze eigenthümlicher Basen gebildet, in welchen das eingeführte Alkyl mit dem Schwefel verbunden ist und denen daher die allgemeine Formel:



zukommt, wonach sie gemäss der neueren von Bernthsen[4] vorgeschlagenen Nomenclatur als Ester der hypothetischen Imidocarbaminthiosäure zu bezeichnen sind. Bei der Einwirkung von Alkylenhaloiden (Äthylenbromid) auf Thioharnstoffe sind jedoch zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder verankert das Alkylen zwei Moleküle Thioharnstoff und es wird ein eigentlicher Ester der Imidocarbaminthiosäure gebildet, wie dies in dem vorbeschriebenen Versuche der Fall ist:

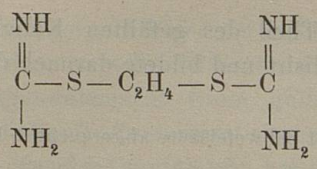
---

1 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 492 u. 12, 574.

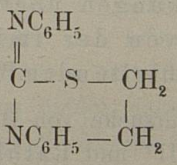
2 Daselbst 14, 1489.

3 Daselbst 14, 1774.

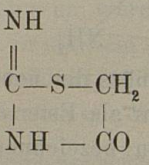
4 Annal. Chem. Pharm. 211, 85.



oder es wirken beide Substanzen zu gleichen Molekülen auf einander ein, indem einerseits eine Bindung des Alkylens mit dem Schwefel, anderseits aber unter Abspaltung von Halogenwasserstoff mit der Amidogruppe eintritt, wodurch es zur Bildung von Basen kommt, für welche das Diphenylhydrosulfhydantoïn Will's den Typus abgibt:



In ganz ähnlicher Weise wie in dem letzteren Falle verläuft die Einwirkung der Halogenfettsäuren (Chloressigsäure) auf Thioharnstoffe, wobei unter Abspaltung von Wasser ebenfalls eine Bindung des eintretenden Säurerestes mit der Amidogruppe stattfindet und Körper entstehen, welche man hergebrachter Weise als Sulfhydantoïne bezeichnet:



Alle diese so nahestehenden Verbindungen, welche mehr oder weniger ausgesprochenes Basen sind, zeigen in ihren Umsetzungen ein ganz analoges Verhalten. Zunächst zerfallen sie beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien, in manchen Fällen auch schon dann, wenn man sie aus ihren Salzen frei zu machen sucht, in gewönliches oder ein substituirtes Cyanamid, das dann weiter in Dicyandiamid oder in einen Harnstoff übergehen kann und je nach ihrer Natur, in ein Mercaptan oder wie die Sulfhydantoïne in eine Thiosäure. Die schon citirten Untersuchungen von

Bernthsen und Will, sowie die von mir[1] am Sulfhydantoïn und Nitrosulfhydantoïn und von Liebermann und Lange[2] am Diphenylsulfhydantoïn beobachteten Spaltungen geben hiefür Beispiele ab. Diese Reaction war auch der Grund, ihnen die oben beigelegte Constitution zu geben.

Diese Körper scheinen sich aber auch umgekehrt unter passenden Versuchsbedingungen aus ihren Spaltungsproducten synthetisch aufbauen zu lassen. Mindestens wurde dies von mir für das gewöhnliche,[3] das Allyl- und Phenylsulfhydantoïn[4] gezeigt und ich habe gelegentlich darauf hingewiesen,[5] dass diese Reaction eine allgemeine sei, was auch Will[6] bestätigte, indem es ihm gelang, aus Äthylmercaptan und Carbodiphenylimid den Äthylenester der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure zu regeneriren; auch in der Tolylreihe ergaben sich ihm gleiche Resultate.

Ganz analog der Zersetzung unserer Basen in Cyanamid und Mercaptan, resp. Thiosäure verläuft deren Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Auch hier tritt eine Spaltung des Moleküles im gleichen Sinne ein, nur dass der Schwefel nicht in Form der SH-Gruppe, sondern, durch das Oxydationsmittel oxydirt, als Sulfongruppe auftritt, während das Cyanamid unter Wasseraufnahme in Harnstoff übergeht. So zerfällt der Äthylenester der Imidocarbaminthiosäure, wie früher gezeigt wurde, glatt in Äthylendisulfonsäure und Harnstoff. Dass der Verlauf des Processes auch bei den einfacheren Alkylestern der Imidocarbaminthiosäure derselbe ist, schliesse ich aus einer kurzen Mittheilung Rathke's,[7] der bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf den Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester:

$$\begin{array}{l} \quad NC_6H_5 \\ \quad /\!/ \\ C - S - C_2H_5 \\ \quad | \\ \quad NHC_6H_5 \end{array}$$

---

1 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 1385, u. Monatshefte für Chemie I. 163.

2 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 595 u. 1588.

3 Monatshefte für Chemie I, 442.

4 Daselbst II, 775,

5 Daselbst I, 445

6 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 1308 u. 1312.

7 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 1778.

neben einem chlor- oder bromhältigen, nicht weiter untersuchten Körper, der seine Entstehung wahrscheinlich einer weitergehenden Einwirkung des Hagloens auf primär gebildeten Diphenylharnstoff verdankt, das Auftreten von Äthylsulfonsäure beobachtete.

Unwesentlich modificirt ist das Resultat der Oxydation bei den Hydrosulfhydantoïnen und Sulfhydantoïnen, bei welchen, wie schon früher betont, der mit dem Schwefel verbundene Kohlenwasserstoff oder Säurerest zugleich mit der Amidgruppe des Thioharnstoffes in Bindung steht. Hier tritt keine vollständige Spaltung des Moleküles ein, sondern die gebildete Sulfonsäure bleibt mit dem Harnstoff verbunden und es resultiren eigenthümliche, gepaarte Sulfonsäuren, für welche die Taurocarbaminsäure und die Carbamidsulfonessigsäure als Typen zu betrachten sind. Die letzteren werden dann durch Einwirkung von Basen entweder vollständig, wie die Carbamidsulfonessigsäure, in ihre Componenten, Harnstoff und Sulfonsäure, gespalten, oder es tritt nur ein Theil des Harnstoffes als Kohlensäure und Ammoniak (resp. Amin) aus und es wird Taurin oder ein Abkömmling desselben gebildet.

Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk.

Von **Julian Freydl.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

Da über die Zersetzungsproducte, welche bei der trockenen Destillation von weinsauren und citronensauren Salzen mit Kalk entstehen, wie mich Prof. Maly aufmerksam machte, in der Literatur keine Angaben zu finden sind,[1] so habe ich darüber einige Versuche angestellt.

Wenn man von den üblichen Constitutionsformeln dieser Säuren ausgeht und annimmt, dass aus der dreibasischen Citronensäure 3, aus der zweibasischen Weinsäure beim Glühen mit Kalk 2 Mol. Kohlensäure austreten, so müsste, wie die nachfolgenden Gleichungen ausdrücken, aus der ersteren Isopropylalkohol, aus der letzteren Äthylenalkohol entstehen können:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ COH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} = 3\,CO_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} = 2\,CO_2 + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

---

1 So z. B. weder in Gmelins Handbuch 4. Aufl. Bd. II der org. Chemie bei dem Artikel Weinsäure pag. 378 und bei dem Artikel Citronensäure pag. 827, noch im Beilstein'schen Handbuch.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch ganz andere als die erwarteten und überhaupt keine glatten Resultate.

I. Versuch mit Weinsäure.

Ein Kilo entwässertes Seignettesalz wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Ätzkalk gemengt und portionenweise in einer Kupferretorte destillirt. Man erhielt dabei 1. ein in reichlicher Menge sich entwickelndes Gas, ferner ein Destillat, welches aus 2 Schichten, einer dunkeln, öligen, oberen 2. und einer wässerigen, unteren Schichte 3. bestand, die mittels Scheidetrichters getrennt wurden.

1. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen, es war farblos und brannte mit schwachleuchtender Flamme. Die gasometrische Untersuchung ergab Folgendes:

Volumen, red. auf 0°C. und 760^{mm} B.

Ursprüngliches Gas	10·00 CC.
nach Zufuhr von Sauerstoff	30·80 CC.
nach der Verpuffung	15·20 CC.

Eine in das zurückgebliebene Gas eingef ührte Kalikugel bewirkte keine weitere Volumsverminderung was somit die Anwesenheit eines kohlenstoffhältigen Gases ausschloss und daher nur mehr auf Wasserstoff hindeuten konnte. Dieser müsste aber von dem Volumen des verschwundenen Gasgemenges d. i. 15·60 CC. $^2/_3$ Volumen d. i. 10·4 CC eingenommen haben, welch letzteres Volumen mit dem Volumen des ursprünglichen Gases d. i. 10·00 nahezu übereinstimmt.

Das Gas war somit nahezu reiner Wasserstoff.

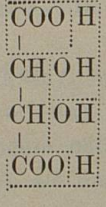
2. Die untere wässerige Schichte wurde für sich destillirt, solange noch eine brennbare Flüssigkeit überging. Dieselbe zeigte nach vollkommener Entwässerung durch wiederholte Rectification über Pottasche den constanten Siedepunkt von 56°, brannte mit leuchtender Flamme und hatte den charakteristischen Geruch des Acetons. Zur grösseren Sicherheit wurde noch die Sulfitverbindung daraus dargestellt.

Ausser Aceten konnte in dieser wässerigen Schichte kein Körper gefunden werden.

3. Die dunkle, ölige Schichte besass einen intensiv aromatischen Geruch und wurde mit Wasser im Dampfstrom destillirt, wobei ein gelbes, klares Öl überging, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Der schwarze, theerige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand wurde nicht weiter berücksichtigt.

Aus dem getrockneten gelben Öle liessen sich keine constant siedenden Fractionen erhalten. Der Siedepunkt stieg vielmehr stetig von 60 bis gegen 200°. Nachdem das Ganze über Natrium wiederholt destillirt worden war, resultirte ein farbloses Öl, aus dem bei erneuerter Fractionirung eine um 80° herum siedende Flüssigkeit erhalten wurde, die durch Analyse sowohl, wie durch ihre Überführbarkeit in Mirbanöl sich als Benzol erwies. Seine Menge war jedoch eine verhältnissmässig geringe. Der höher siedende Theil des mit Natrium behandelten Öls wurde, da fractionirtes Destilliren zu keinem weiteren Ziele führte, mit Chromsäuremischung gekocht, und darauf mit eingeleitetem Dampfe destillirt. Es ging jedoch keine andere Säure über als etwas Essigsäure.

Die Bildung des Benzols lässt sich in der Art verstehen, dass man in einem nicht weiter fassbaren Zwischenstadium die Bildung von Acetylen annimmt, das unter dem Einflusse der hohen Temperatur sich sofort zu Benzol polymerisirt, wie folgendes Schema dies andeuten soll.



II. Versuch mit Citronensäure.

Citronensaures Natrium wurde mit der doppelten Menge Ätzkalk partienweise destillirt und wieder ein aus einer wässerigen und einer aufschwimmenden obigen Schichte bestehendes

Destillat erhalten. Da es mir nur darauf ankam, eventuell gebildeten Isopropylalkohol aufzufinden, so wurde die ölige Schichte nicht weiter berücksichtiget.

Aus der wässerigen Schichte des Destillates erhielt man eine reichliche Menge eines dünnflüssigen, farblosen, brennbaren Destillates, das nach wiederholter Entwässerung durch Pottasche bei 56° siedete und reines Aceton war.

Isopropylalkohol wurde nach der Methode, welche Linnemann[1] angibt, um diesen Körper aus einem Gemisch mit Aceton zu erhalten, darzustellen versucht, jedoch Nichts davon gefunden.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 37.

Über eine neue Bildungsweise des Amylbenzols.

Von **F. W. Dafert.**

(Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

Da bekanntlich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylidenchlorid $C_6H_5CHCl_2$ Amylbenzol $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ [1] entsteht, so war es naheliegend die Einwirkung des ersteren auf das Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ zu untersuchen und dadurch eventuell Heptylbenzol zu erhalten:

$$2C_6H_5CCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 3ZnCl_2 + 2C_6H_5C(C_2H_5)_3.$$

Das Trichlorid, das bei diesen Versuchen verwendet wurde, war aus reinem Toluol durch Chlorirung bis zum Maximum der Gewichtszunahme erhalten worden und zeigte den constanten Siedepunkt 213—215°.

0·1190 Grm. Substanz gaben 0·2610 gAgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_5Cl_3$
54·2	54·4% Chlor

Sonach war das angewandte Trichlorid chemisch rein (frei von Bichlorid).

Das verwendete Zinkäthyl wurde nach den Angaben von Gladestone und Tribe [1] aus Zinkkupfer und Jodäthyl erhalten und war die Ausbeute nach dieser Methode eine bedeutend bessere (circa 60%), als nach der früher im Gange gewesenen mit Zinkfeile.

---

[1] Lippmann u. Luginin Z. 1867, p. 666. Der Verfasser dieses ist mit dem Studium der Derivate dieses Kohlenwasserstoffes beschäftigt und hofft in Bälde das Resultat dieser Arbeit mittheilen zu können.

[2] Berichte d. d. chem. Ges. 6.

In den mit Kohlensäure gefüllten, mit Eiswasser gekühlten Zinkäthyl und Benzol im Überschuss enthaltenden Kolben wurden nach und nach 20 Grm. des Trichlorids eingetragen. Da die Einwirkung eine äusserst unregelmässige, mit Explosionen und heftiger Gasentwicklung (wahrscheinlich C_2H_4) verbunden ist, die sich weder durch Abkühlung noch durch langsames Eintragen verhindern lässt, ist die Ausbeute entsprechend ungenügend. Nachdem der feste Kolbeninhalt mit Wasser und Salzsäure behandelt worden, wurde die obenauf schwimmende Flüssigkeitsschichte abgezogen, getrocknet und destillirt. Dieselbe zeigte einen Siedepunkt von 170—180°, erwies sich chlorhältig und wurde desshalb im Rohre mit Natrium eingeschlossen und bei 200—250° Tage lang erhitzt. Nach vollständiger Entchlorung wurde wiederholt fractionirt und zwei Fractionen von 178—82° und von 182—84° abgesondert.

Die Fraction I (von 178—82° siedend) hatte eine Dichte von 0·8744 bei 21° C.

I. 0·2232 Grm. Substanz gaben im Luftstrom verbrannt 0·7297 Grm. CO_2 und 0·2169 Grm. H_2O.

II. 0·2912 Grm. Substanz gaben 0·9515 Grm. CO_2 und 0·2692 Grm. H_2O.

In Percenten ausgedrückt:

Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{16}$
I	II	
89·15	89·11	89·19% C
10·79	10·82	10·81% H.

Die Dampfdichte nach Goldschmidt bestimmt:

Angewandte Substanz	0·0196 Grm.
Angewandtes Quecksilber	1236 „
Ausgeflossenes Quecksilber	85 „
Anfangstemperatur	22°
Temperatur des Bades	221°
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	57 Mm.
Barometerstand	752 „

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}$
D = 2·558	2·559

Sonach ist diese Fraction mit Amylbenzol $C_{11}H_{16}$ identisch.

Die Fraction II (von 182—84° siedend) hatte eine Dichte von 0·8705 bei 21° C.

I. 0·2638 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·8691 Grm. CO_2 und 0·2403 Grm. H_2O.

II. 0·1740 Grm. gaben 0·5721 Grm. CO_2 und 0·1597 Grm. H_2O.

In Percenten ausgedrückt:

Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{16}$
I	II	
89·84	89·71	89·19% C.
10·11	10·20	10·81% H.

Die Dampfdichte ebenfalls nach Goldschmidt bestimmt:

Angewandte Substanz	0·0186 Grm.
Angewandtes Quecksilber	1237 „
Ausgeflossenes Quecksilber	86 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	19°
Temperatur des Bades	220°
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	51 Mm.
Barometerstand	750 „

Daraus

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{43}$
D = 2·379	2·559

Hienach scheint diese Fraction ein durch einen Kohlenwasserstoff von geringerem Moleculargewicht verunreinigtes Amylbenzol zu sein.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_6H_5CH(C_2H_5)_2 + 3ZnCl_2 + 2C_2H_4.$$

Über die Oxydation von Kynurin und von Kynurensäure.

Von Dr. **Michael Kretschy.**
Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors v. Barth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1883.)

Durch eine Reihe von Umständen bisher gehindert, meine Untersuchungen über die Kynurensäure rasch weiter führen zu können, erlaube ich mir heute in Kürze über das Oxydationsproduct der Kynurensäure und des Kynurins zu berichten, um mir auch für die nächste Zeit das Recht zur Fortsetzung dieser schwierigen und mühevollen Arbeit zu wahren.

Die Oxydationsversuche boten manche nicht zu erwartende Schwierigkeiten. Oxydirt wurde mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung und in der Voraussetzung, es werde die Reaction übereinstimmend verlaufen mit den Erfahrungen, welche über die Oxydation des Chinolin und der Derivate desselben vorlagen.

Ich oxydirte zunächst Kynurensäure mit der für eine erwartete Pyridinoxy- (di- oder tri-) carbonsäure nöthigen Menge von MnO_4K, Kynurin hingegen nur mit dem für eine Pyridincarbonsäure ausreichenden Zusatz von MnO_4K, da etwa nicht oxydirtes Kynurin durch seine ausgezeichnete Löslichkeit in Alkohol sich leicht entfernen liess.

Ich erwähne hier gleich, dass das Oxydationsproduct in beiden Fällen dasselbe war, ob nun in dem einen oder anderen Sinne oxydirt wurde. Die Ausbeute war jedesmal eine ziemlich gute; sie betrug aus Kynurensäure bis zu 65% des angewendeten Materiales, aus Kynurin bis zu 95%. Das Oxydationsproduct war nahezu weiss, nur schwach röthlich gefärbt und es hätte die Orientirung kaum schwer fallen können, wenn nicht die weitere Reinigung mit schweren Verlusten verbunden gewesen wäre.

Die Oxydation von Kynurin führte zunächst zum Ziele. Es wurde so verfahren:

8 Grm. Kynurin wurden mit 5 Grm. krystallisirten Ätzkali in $1^1/_2$ Liter Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. In die Lösung wurde allmälig in kleinen Portionen die für eine Pyridindicarbonsäure nöthige Menge gelösten übermangansauren Kalis, 45·9 Grm. (in Wirklichkeit 46·3 Grm.), zugegossen und vor jedem neuen Zusatz die Entfärbung der Chamäleonlösung abgewartet. Diese enthielt 38·15 Grm. MnO_4K auf 1000 Wasser. Die Oxydation geschah in einer Schale unter Ersatz des abdampfenden Wassers und bei einer Temperatur zwischen 60 und 80° C.

Um die Oxydation mit einer grösseren Gleichmässigkeit zu Ende zu führen, wurde vor dem Zusatz der letzten 200 CC. des Titers unterbrochen um den bisher ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen und dann erst die vereinigten Filtrate, beziehungsweise Waschwässer nach passender Einengung zu Ende oxydirt. Der Braunstein wurde nun ein zweites Mal entfernt und die erhaltenen Filtrate unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Erkalten schieden sich alsbald grosse, weiche, schwach gefärbte Krystalldrusen aus, die sich bei gelindem Erwärmen oder Zusatz von wenig kalten Wassers leicht lösten — das Kalisalz der neuen Säure. Die Lösung wurde nun mit der berechneten Menge überschüssiger Salzsäure zersetzt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction mit in Eis gekühltem Wasser gewaschen. Er bestand aus blass röthlich gefärbten, mikroskopischen Nadeln und wog lufttrocken 7·6 Grm. Siedender Äther löste ihn fast vollständig bis auf geringe aschehältige Antheile.

Die aus dem Äther gewonnene Säure schmolz bei 187° C. Da für die weitere Reinigung auf etwa noch anwesendes Kynurin und auf Oxalsäure Rücksicht zu nehmen war, so wurde die Säure durch vorsichtiges Neutralisiren mit kohlensaurem Kali wieder in das Kalisalz zurückverwandelt und als solches mit Alkohol ausgezogen.

Der Alkohol nahm fast nichts auf; ebenso bewirkte Chlorcalcium, der wässrigen Lösung des Kalisalzes zugesetzt, kaum eine Fällung. Der Kalk wurde mit kohlensaurem Ammon entfernt, das Filtrat nun wiederholt mit Thierkohle gekocht, endlich auf ein kleines Volum gebracht und mit einer über-

schüssigen Menge von Salzsäure zersetzt. Die freigemachte Säure schied sich jetzt in stark glänzenden, weichen, feinen Nadeln ab, nahezu, doch nicht völlig farblos. Da aber ihre Menge bereits um mehr als 40% sich verringert hatte, so wurde von einer weiteren Reinigung Abstand genommen und nur zur Entfernung etwa unzersetzten Salzes die Säure in siedendem Äther aufgenommen. Nach ihrer Wiedergewinnung aus dem ätherischen Auszug erwies sie sich als eine reine einheitliche Verbindung.

Dieselbe Säure wurde nun auch in ähnlicher Weise aus der Kynurensäure, welche in der irrthümlichen Voraussetzung einer zu gewärtigenden Pyridinoxycarbonsäure mit einer grösseren Menge von übermangansaurem Kali oxydirt worden war, leicht gewonnen und isolirt.

Die Säure reagirt stark sauer. Sie ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; sie löst sich in Alkohol, in Äther; sie schmeckt schwach bitter, hinterher schwach brennend; ihre kalt gesättigte Lösung wird von Eisenchlorid gefällt, eine verdünntere Lösung hingegen schwach carminroth gefärbt. Die Säure gibt, mit überschüssigem Kalk erhitzt, keinen Pyridingeruch. Sie wird aus den löslichen Salzen durch Mineralsäuren sofort, langsamer durch Essigsäure gefällt. Ihre Verbindungen mit den schweren Metallen, so das Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilbersalz, sind kaum löslich in Wasser. Die freie Säure gibt mit Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt der Säure und ihr Verhalten in höherer Temperatur ist charakteristisch. Erhitzt man sie im offenen Capillarrohr, so erscheint zwischen 183—185° C. ein weisses Sublimat, bei 188—189° C. erfolgt ein lebhaftes Schäumen, ohne dass die Substanz schliesslich klar geschmolzen wäre; sobald das Schäumen aufhört, bedeckt sich die Capillarwand mit einem reichlichen, weissen, mikrokrystallinischen Anflug, als ob der Schaum erstarrte, und dieser Anflug schmilzt bei weiterem Erhitzen bis zu 250° nicht, er nimmt nur zuletzt sichtlich an Menge ab und wird bräunlich. Hierin stimmten die aus Kynurin und die aus Kynurensäure erhaltene Säure überein, ebenso in Bezug der anderen angegebenen Eigenschaften. Ihre

Identität wurde ferner durch die Analyse je der freien Säuren und der neutralen Silbersalze erwiesen.

Die lufttrockene freie Säure führt Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_7NO_5 + H_2O$. Sie giebt das Krystallwasser bei 100° C. getrocknet vollständig ab.

Die Wasserbestimmung ergab:

Säure aus Kynurin[1]. 0·2903 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0217 Grm. H_2O; % H_2O = 7·47.

Säure aus Kynurensäure. 0·3262 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0267 Grm. H_2O; % H_2O = 8·18.

$C_9H_7NO_5 + H_2O$

H_2O berechnet.....7·92%
gefunden.....7·47; 8·18%.

Die folgenden Verbrennunganalysen wurden mit bei 100° C. getrockneter Substanz ausgeführt.

1. Säure aus Kynurin. 0·2647 Grm. verbrannt, gaben CO_2 0·5005 Grm. H_2O 0·0777; % C = 51·56, % H = 3·26.

0·2681 Grm. gaben Volum N 16·0 CC. bei 14·9° C. und reducirtem Barometerstand 752·601 Mm.; in Grm. N = 0·018563; % N = 6·92.

2. Säure aus Kynurensäure. 0·2636 Grm. gaben verbrannt CO_2 0·4981 Grm., H_2O 0·0774 Grm., % C = 51·53, % H = 3·26.

0·3010 Grm. gaben Volum N 17·2 CC. bei 10·7° C. und reducirtem Barometerstand 750·901 Mm; in Grm. N = 0·020286; % N = 6·73.

Berechnet $C_9H_7NO_5$	Gefunden 1. aus Kynurin	Gefunden 2. aus Kynurensäure
C.....51·67	C.....51·56	51·53
H..... 3·34	H..... 3·26	3·26
N..... 6·69	N..... 6·92	6·73
O.....38·27	O..... —	—

[1] Das Präparat hatte eine zeitlang im Vacuum über Schwefelsäure gelegen.

Das neutrale Silbersalz wurde durch Ausfällen der heissen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es fällt als ein dicker, in heissem Wasser schwer löslicher gallertiger Niederschlag, der ziemlich lichtbeständig ist und nach dem Trocknen eine bröselige Masse darstellt, welche unter dem Mikroskope prismatische Krystalle erkennen lässt.

Das neutrale Silbersalz hat kein Krystallwasser.

I. Silbersalz der Säure aus Kynurin:

0·2757 Grm. gaben verbrannt CO_2. 0·2568 Grm. H_2O. 0·0306 Grm. $\%$ C = 25·40; $\%$ H = 1·23

und gaben Ag...0·1405 Grm.; $\%$ Ag = 50·96

0·2804 Grm. gaben Ag..0·1425 Grm; $\%$ Ag = 50·82

0·3536 Grm. gaben Volum N..10·5 CC. bei 12·7° C. und reducirtem Barometerstand 754·317; in Grm. N = 0·012332, $\%$ N = 3·48.

II. Silbersalz der Säure aus Kynurensäure:

0·2846 Grm. gaben verbrannt CO_2.....0·2666 Grm., H_2O....0·0323 Grm.; $\%$ C = 25·54, $\%$ H = 1·26

und gaben Ag..0·1451, $\%$ Ag = 50·98

0·1919 Grm. gaben Ag...0·0976; $\%$ Ag = 50·85.

0·3019 Grm. gaben Volum N..9·7 CC. bei 11·5° C. und reducirtem Barometerstand 747·635 Mm. in Grm. N = 0·011356; $\%$ N = 3·76.

	Berechnet $C_9H_5NO_5Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	25·57	25·40	25·54
H	1·18	1·23	1·26
N	3·31	3·48	3·76
Ag	50·98	50·96, 50·82,	50·98, 50·85.
O	18·94	—	—

Die neue Säure ist isomer mit der von P. Friedländer und H. Ostermaier als Carbostyrilsäure[1] beschriebenen Ver-

[1] Berlin. Berichte d. d. chem. Gesellsch. XV. 332.

bindung, welche dieselben neben Isatin durch Oxydiren von Carbostyril mit übermangansaurem Kali (in alkalischer Lösung) erhielten. Die von mir erhaltene Säure unterscheidet sich von der Carbostyrilsäure durch ihre grössere Beständigkeit und durch ihren Schmelzpunkt. Eine Ansicht über die Constitution meiner Säure, die ich vorläufig Kynursäure nennen will, schon jetzt auszusprechen, scheint mir unpassend, da die Bildung derselben aus einem Oxychinolin und ihre Zusammensetzung zeigen, dass sie jedenfalls einer merkwürdigen Reaction ihre Entstehung verdankt. Hoffentlich wird das weitere Studium der Verbindung darüber, sowie über die Constitution des Kynurins und der Kynurensäure selbst Aufschluss geben.

Über Colchicin und Colchicein.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. **S. Zeisel.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Um mir ungestörtes Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, theile ich in Folgendem einige neue Beobachtungen über Colchicin und Colchicein mit.

Das von mir verwendete Colchicin war mir zum Theile von Herrn Dr. J. Schorm freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm hiemit meinen verbindlichsten Dank ausspreche, zum Theile habe ich es selbst aus rohem Extracte von Colchicinsamen dargestellt und nach einem neuen Verfahren gereinigt. Beide Präparate waren krystallisirt, enthielten jedoch noch Chloroform, das bei Monate langem Liegen an der Luft gar nicht, bei 100° C. auch nach vielen Stunden nicht vollständig abgegeben wurde. Das Chloroform kann jedoch leicht entfernt werden, indem man die Krystalle in Wasser löst und kurze Zeit kocht, wodurch eine Lösung erhalten wird, die bis auf gewisse Abweichungen, auf welche ich später zurückkommen werde, die bekannten Colchicinreactionen zeigt.

Meine Versuche sind noch nicht so weit gediehen, um entscheiden zu können, ob die ursprünglichen, aus Chloroform erhaltenen Colchicinkrystalle das Chloroform als mechanisch zurückgehaltene Verunreinigung oder chemisch gebunden enthalten.

Aus diesem Colchicin habe ich sowohl durch Einwirkung von H_2SO_4 als auch von HCl in sehr verdünnter Lösung Colchicein erhalten können neben einer geringen Menge einer schon von Anderen beobachteten, in Wasser leicht löslichen amorphen Sub-

stanz, in welcher ich das Sulfat, beziehungsweise Chlorhydrat einer neuen Base erkannt habe. Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure auf Colchicin entsteht ausserdem noch sehr wenig einer leicht flüchtigen, in Wasser in jedem Verhältnisse löslichen und durch Pottasche in öliger Form abscheidbaren Verbindung.

Colchicein kann in die vorhin erwähnte neue Base vollständig durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110—120° umgewandelt werden. Dabei bildet sich ausserdem Chlormethyl.

Die neue Base — ich will sie vorläufig Apocolchicein nennen — wird aus ihren intensiv gelb gefärbten Lösungen in Säuren durch Zusatz von Natriumcarbonat als gelbe, flockige, vollkommen amorphe Ausscheidung erhalten, welche sich leicht wieder in Säuren, aber auch in ätzenden Alkalien mit gelber Farbe löst. Apocolchicein ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die heisse, wässerige oder verdünnt-alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gallertigen Masse. Die sauren Lösungen des Apocolchicеins trocknen zu gelben Firnissen ein. Das Chlorhydrat verliert seine Salzsäure auch bei oftmaligem Eindampfen seiner wässerigen Lösung bis zur Trockne nicht. Ich hebe dies besonders hervor, weil ich vermuthe, dass Hertel[1] dasselbe Salz als chlorfrei analysirt hat. Er berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{51}H_{76}N_2O_{32}$.

Das Apocolchicein-Chlorhydrat gibt mit Pikrinsäure, Jodjodkalium, Platinchlorid, Bromwasser, Kaliumwismuthjodid, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen, mit Eisenchlorid bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braungrünen Niederschlag, der sich in Chlorwasserstoffsäure mit schön grüner Farbe löst. Gerbsäure bewirkt keinen Niederschlag. Freies, trockenes Apocolchicein löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Hinzufügen von Kaliumnitratpulver in indigblau, sodann violett, endlich rothgelb übergeht, worauf durch Alkalischmachen eine schöne Rothfärbung hervortritt. Durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° wird aus Apocolchicein unter theilweiser Verkohlung eine in allen Lösungsmitteln schwer lösliche, braun-

[1] Johann Hertel, Inaugural-Dissert. Dorpat 1881. Pag. 41.

gelbe pulverige, manchmal sich flockig ausscheidende Substanz von entschieden und blos saurem Character gebildet. Sie löst sich mit rothbrauner Farbe in Natriumcarbonat und wird daraus durch Säurezusatz wieder in Flocken abgeschieden. Ihre heisse verdünnt-alkoholische Lösung lässt auf Zusatz von Barytwasser einen rothen flockigen Niederschlag einer Bariumverbindung fallen. Eine Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften entsteht beim Erhitzen von Colchiceïn mit concentrirter Schwefelsäure.

Wenn man Apocolchiceïn trocken erhitzt, so entweichen Dämpfe, welche intensiv nach Trimethylamin riechen.

Beim Erhitzen mit festem Ätzkali entsteht eine Verbindung, die nach dem Lösen und Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure durch Äther ausgeschüttelt werden kann, durch Bleizucker aus ihrer wässerigen Lösung gefällt wird und mit Wasserdampf flüchtig ist. Sie gibt mit Eisenchlorid eine violettrothe, sowohl auf Zusatz von Säuren als auch von Natriumcarbonat verschwindende Färbung.

Schliesslich erwähne ich noch, dass sowohl Colchicin als auch Colchiceïn und Apocolchiceïn von nascirendem Wasserstoff in alkalischer und saurer Lösung verändert werden. Es bilden sich bisher nur amorph erhaltene Verbindungen, welche viele für die drei oben bezeichneten Substanzen characteristische Reactionen nicht mehr zeigen.

Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium.

Von **Ludwig Haitinger.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Erhitzt man Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure, so tritt, wie H. Kolbe gezeigt hat, unter Regenerirung der Hälfte des angewandten Phenols, die Bildung von Dinatriumsalicylat ein, d. h. es findet eine Einschiebung der Elemente des Kohlendioxyds in das Molekül des Phenols statt.

In der Absicht, dieselbe Methode zur Einführung anderer Atomgruppen oder Atome in das Phenolmolekül zu benützen, habe ich auf trockenes Phenolnatrium sowohl Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff, als auch Sauerstoff oder Luft unter mannigfach variirten Verhältnissen einwirken lassen, ohne jedoch bemerkenswerthe Resultate zu erhalten. Bei Anwendung der letztgenannten Agentien findet allerdings eine Reaction statt, es destillirt reichlich Phenol (bis zu $^3/_4$ des dem Phenolnatrium entsprechenden), doch konnte aus dem Producte keine wohl charakterisirte Substanz abgeschieden werden. Wie es scheint, vollziehen sich gleichzeitig Oxydations- und Condensationsprocesse.

Viel günstigere Resultate konnten bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium erhalten werden. Obwohl es auch hiebei nicht gelang, das gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5 \cdot ONa + S = C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ SNa \end{matrix} + C_6H_5OH$$

zu erwartende Oxyphenylmercaptan unmittelbar zu fassen, so war es doch möglich, ein aus diesem entstehendes Oxydationsproduct von der Zusammensetzung $(C_6H_4OH)_2S_2$, das ich künftig mit dem Namen Di-oxyphenyl-disulfid bezeichnen will, in Form seines primären Natriumsalzes rein darzustellen.

Durch Reduction dieser Verbindung gelangt man leicht und schnell zum Oxyphenylmercaptan zurück. Es hat sich gezeigt, dass die Analogie der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium mit jener von Kohlendioxyd auf Phenolnatrium so weit geht, dass hier wie dort zunächst Orthoderivate des Benzols entstehen.

In Folgendem sind die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der genannten Körper, sowie die zur Aufklärung ihrer Constitution ausgeführten Versuche beschrieben.

Di-oxyphenyl-disulfid.

Trockenes Phenolnatrium und Schwefel werden im Verhältnisse von 2 Mol. des ersteren und 1 Atom des letzteren in fein gepulvertem Zustande gemengt und in einer Retorte (in einem Sandbade) durch etwa eine Stunde auf 180—200° erhitzt. Dabei verflüssigt sich die Masse, während gleichzeitig eine geringe Menge Phenol abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene schwarze Öl mit Wasserdampf destillirt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Bleisalzen keine gelbe Fällung mehr gibt. Es bleibt dann eine bedeutende Menge eines schwarzen zähen Harzes zurück, dessen Untersuchung bis jetzt kein klares Resultat ergeben hat; nur sei erwähnt, dass es geringe Mengen Sulfobenzid (Schmelzpunkt 129°) zu enthalten scheint.

Die ersten Partien des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates enthalten ein schweres Öl, welches im wesentlichen aus Phenol besteht. Das mit übergegangene Wasser trübt sich an der Luft sehr bald in Folge partieller Oxydation des darin gelösten Oxyphenylmercaptans. Dieses letztere wurde zwar nie in Substanz abgeschieden, doch ist seine Gegenwart durch seine weiter unten zu beschreibenden sehr characteristischen Reactionen sicher erwiesen worden.

Behufs weiterer Verarbeitung wurde das gesammte stark sauer reagirende Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Syrupdicke eingedampft. Hiebei findet einerseits Verflüchtigung des Phenols, anderseits eine Oxydation des Mercaptans durch den Sauerstoff der Luft statt und es scheidet sich entweder sofort

oder bei längerem Stehen in flachen Schalen ein schwefelgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt mit kaltem Wasser (worin es fast ganz unlöslich) gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die sich abscheidenden harten Krystallkrusten sind:

Primäres Natriumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids. Dasselbe ist, wenn rein, vollkommen weiss, gibt aber intensiv gelbe Lösung. Wird es mit Wasser gekocht, so disociirt es theilweise unter Abscheidung eines schweren Öles. Die aus verdünntem heissem Alkohol erhaltenen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·4074 Grm. des zwischen Papier abgepressten (übrigens recht luftbeständigen) Salzes ergaben 0·0758 Grm. Natriumsulfat.

II. 0·4620 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·1290 Grm. und lieferten 0·0862 Grm. Na_2SO_4.

III. 0·7905 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·2220 Grm. und lieferten 0·1481 Grm. Na_2SO_4.

IV. 0·3281 Grm. Substanz mit Soda und HgO geglüht (Bunsen-Russell) gaben 0·4085 $BaSO_4$.

V. 0·3072 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO und vorgelegtem (nach Kopfer präparirtem) PbO_2: 0·1478 Grm. H_2O und 0·4276 Grm. CO_2.

VI. 0·2108 Grm. Substanz gaben 0·0994 Grm. H_2O und 0·2932 CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_9O_2S_2Na+6aqu$		Gefunden				
	I	II	III	IV	V	VI
C... 37·89	—	—	—	—	37·96	37·93
H... 5·53	—	—	—	—	5·35	5·24
S.. 16·84	—	—	—	17·09	—	—
Na.. 6·05	6·03	6·04	6·07	—	—	—
$6H_2O$.. 28·42	—	27·92	28·08	—	—	—

Das Salz hat demnach die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{21}O_8S_2Na$ und enthält 6 Moleküle Krystallwasser. Das letztere entweicht zum grössten Theile schon bei 100°, die letzten Reste aber erst unter schwacher Zersetzung des Salzes über 140°.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die Reaction zwischen Schwefel und Phenolnatrium durchaus keine glatte und beträgt die Ausbeute an reinem Natriumsalz kaum mehr als 20% der theoretischen.

Primäres Kaliumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids wurde ganz analog dem Natriumsalze durch Absättigen der Rohdestillate mit Kaliumcarbonat bereitet. Es unterscheidet sich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Natriumsalze nur durch seine um ein geringes grössere Löslichkeit. Eine Kaliumbestimmung ergab, dass es mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt, von welchen 3 bei 100° entweichen. Zwischen 120° und 130° beginnt es unter schwacher Zersetzung zu schmelzen.

I. 0·2018 Grm. Substanz (zwischen Papier gepresst) lieferten 0·0473 Grm. K_2SO_4.

II. 02203 Grm. Substanz lieferten 0·0521 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_9S_2O_2K+5$ aqu.	I	II
K..... 10·32	10·50	10·60

Neutrales Kaliumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids wird durch Auflösen des primären Salzes in der äquivalenten Menge Kalilauge und Eindunsten im Vacuum in der Form feiner zu Bündeln vereinigter seideglänzender Nadeln gewonnen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung des primären Salzes zersetzt.

Dimethyläther des Di-oxyphenyl-disulfids wurde durch 3stündiges Kochen der nach der Gleichung

$$C_{12}H_9NaS_2O_2+NaOH+2CH_3J=C_{12}H_8S_2O_2(CH_3)_2+2JNa+H_2O$$

berechneten Mengen des primären Natriumsalzes, Ätznatron und Jodmethyl mit Methylalkohol dargestellt. Der rohe, mit Wasser gewaschene Äther ist immer mit etwas einer übelriechenden, öligen Substanz verunreinigt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden kann. So gereinigt stellt der Äther kleine, derbe, vollkommen geruchlose Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 119° (corrigirt) liegt. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

0·2461 Grm. Substanz lieferten bei der Vorbrennung mit CuO und vorgelegtem Bleisuperoxyd 0·1066 Grm. H_2O und 0·5420 CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$	Gefunden
C.... 60·43	60·06
H.... 5·04	4·81

Der bei der Darstellung des Äthers auftretende, stark riechende Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das dem Äther des Disulfids entsprechende Mercaptan, entstanden durch eine reducirende Wirkung des alkoholischen Kalis. Bei einer directen Reduction des Äthers mit Natriumamalgam wurde derselbe, etwas an verbrannten Kautschuk erinnernde Geruch beobachtet.

Das freie Di-oxyphenyl-disulfid wurde aus dem Natriumsalze durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther gewonnen. Es ist ein in Wasser fast ganz unlösliches, dickes Öl von äusserst schwachem Geruch. Oberhalb 200° beginnt es lebhaft zu sieden, doch jedenfalls unter völliger Zersetzung. Es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und es destillirt eine geringe Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit, in der sich nach einiger Zeit Krystalle zeigen, welche bisher aber nicht weiter untersucht worden sind. Versuche, das Di-oxyphenyl-disulfid zum Krystallisiren zu bringen, scheiterten und es wurde bei dem gänzlichen Mangel an characteristischen Eigenschaften auf eine Elementaranalyse desselben verzichtet. Nach der Zusammensetzung seiner Metallverbindungen kommt ihm jedenfalls die Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$ zu.

Reactionen des Di-oxyphenyl-disulfids. Eine wässerige Lösung seiner Natriumverbindung gibt mit Metallsalzen Niederschläge von folgender Beschaffenheit: Silbernitrat — schwarz, unlöslich in Essigsäure; Kupferacetat — braun; Zinkacetat — weiss; Bleiacetat eigelb, sämmtlich löslich in verdünnter Essigsäure.

Die Bleifällung wurde analysirt, sie lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure 45·05% Blei, während für $C_{12}H_8O_2S_2Pb$ (das neutrale Bleisalz) 45·49% verlangt werden.

Sämmtliche Verbindungen des Di-oxyphenyl-disulfids geben wenn sie trocken mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht werden, eine bläulichgrüne Färbung von grosser Intensität. Wird Di-oxyphenyl-disulfid oder eines seiner löslichen Salze mit Natriumamalgam zusammengebracht, so wird es zu Oxyphenylmercaptan reducirt, welches seinerseits wieder zahlreiche, characteristische Reactionen besitzt. Ebenso wie Natriumamalgam wirken auch Zinkstaub, Eisenhydroxydul und Kali; in geringerem

Masse, selbst alkoholische Kalilauge beim Kochen. Auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Oxyphenylmercaptan.

Oxyphenylmercaptan.

Oxyphenylmercaptan wird am bequemsten durch Reduction der primären Natriumverbindung des Di-oxyphenyl-disulfids mittels Natriumamalgam dargestellt. Man lässt letzteres so lange auf das mit Wasser angerührte Natriumsalz einwirken, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung erfolgt und hat nur Sorge dafür zu tragen, dass die alkalische Lösung, welche begierig Sauerstoff absorbirt, nicht unnöthig lange mit Luft in Berührung komme. Nach beendeter Reduction — welche ziemlich rasch verläuft — giesst man vom Quecksilber ab und säuert mit Schwefelsäure an. Das ausfallende Öl wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Natriumsulfatlösung kann durch Ausschütteln mit Äther noch eine geringe Menge gelösten Productes entzogen werden. Annähernd quantitativ ausgeführte Versuche haben ergeben, dass in der That entsprechend der Gleichung:

$$C_{12}H_9O_2S_2Na + H_2 + 3NaOH = 2C_6H_4\begin{matrix}ONa\\SNa\end{matrix} + 3H_2O$$

für ein Molekül des Natriumsalzes zwei Atome Wasserstoff verbraucht werden.

Wird reines Material verwendet, so ist das erhaltene Oxyphenylmercaptan auch vollkommen rein, es destillirt dann alles bis auf einen geringen Rückstand von Di-oxyphenyl-disulfid (auch bei sorgfältigem Arbeiten ist eine geringe Oxydation kaum vermeidlich) innerhalb zweier Grade.

I. 0·3394 Grm. Substanz mit CuO und vorgelegtem nach Kopfer präparirtem PbO_2 verbrannt gaben 0·1404 Grm. H_2O und 0·7131 Grm. CO_2.
II. 0·3264 Grm. Substanz lieferten 0·1357 Grm. H_2O und 0·6875 Grm. CO_2.
III. 0·3013 Grm. Substanz mit Soda und HgO geglüht etc. (Bunsen-Russel) lieferten 0·5579 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für C_6H_6SO		Gefunden I	II	III
C...	57·14	57·29	57·44	—
H ..	4·76	4·60	4·62	—
S...	25·40	—	—	25·43

Das Oxyphenylmercaptan ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von äusserst intensivem Geruche. Auf die Haut gebracht, wirkt es gleich dem Phenol ätzend. Es ist mit Wasserdampf destillirbar und in Wasser erheblich löslich. Unter einem Drucke von 750·7 Mm. destillirt es unzersetzt bei 216—217 (corrigirt). Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt es zu einer glänzenden Krystallmasse, die äusserlich festem Phenol vollkommen gleicht und bei +5—6° schmilzt. Als Kriterium für die Reinheit der Substanz ist ihr Schmelzpunkt jedoch nicht gut verwendbar, da sie unter Umständen selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallisirt.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab für

$$0° : 1 \cdot 2373, \quad \text{für } 100° : 1 \cdot 1889$$

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Das Oxyphenylmercaptan hat den Charakter einer ziemlich starken Säure; seine wässerige Lösung röthet Lakmuspapier; kohlensaure Salze zersetzt es unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Mit Metallsalzen gibt es zahlreiche, characteristische Reactionen. Versetzt man eine wässerige Lösung des Mercaptans mit wenig Eisenchlorid, so trübt sie sich rasch unter vorübergehender, schwach violetter Färbung. Fügt man aber alsbald etwas Natriumcarbonat zu, so entsteht eine äusserst intensive grüne Färbung, die auf Zusatz von ätzendem Alkali einer fast ebenso intensiven rothen Platz macht. Unter Umständen können auch blaue und violette Tinten als Mischfarben auftreten.

Es ist bemerkenswerth, dass die Nüancen dieser Färbungen übereinstimmen mit jenen, welche Brenzkatechin mit Eisenchlorid in neutraler beziehungsweise in einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung gibt.

Mit Bleisalzen gibt das Oxyphenylmercaptan eine voluminöse gelbe Fällung, welche selbst in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist (Unterschied vom Di-oxyphenyl-disulfid). Bei längerem Stehen wird der Niederschlag dicht und krystallinisch und besteht dann aus wasserhaltigem C_6H_4SOPb. Die gefundenen analytischen Daten entbehren leider einer genauen Übereinstimmung mit den berechneten und dürfte vermuthlich die Oxydationsfähigkeit der Verbindung daran Schuld tragen.

Bei der trockenen Destillation gibt das (vorher nicht getrocknete) Bleisalz in reichlicher Menge ein Destillat, welches nach zweimaliger Rectification an dem genau übereinstimmenden Sied- und Schmelzpunkt als Phenol erkannt wurde. Ausser diesem entsteht noch etwas Diphenylenoxyd (Schmelzpunkt 78° statt 80°). Die Reaction ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass eine Sauerstoffverbindung des Blei's beim Schwefelblei zurück bleibt:

$$C_6H_4SOPb + H_2O = C_6H_6O + PbS + O.$$

Einen in Säuren ebenfalls unlöslichen gelben Niederschlag gibt das Oxyphenylmercaptan mit Silbernitrat. Dieser hat die weitere auffallende Eigenthümlichkeit in Kalilauge löslich und in Ammoniak unlöslich zu sein. Noch geben Niederschläge: Mercurichlorid — gelblichweiss, flockig, in heissem Wasser löslich, beim Erkalten krystallinisch ausfallend; Mercuronitrat — braunschwarz; Kupferacetat — blauschwarz; Zinkacetat weiss; Cadmiumnitrat weiss.

Mit allen Oxydationsmitteln wie Permanganat, Chromsäure etc. tritt eine Trübung von Di-oxyphenyl-disulfid ein. Dieselbe Erscheinung macht sich, wie schon früher erwähnt, auch beim Stehen an der Luft bemerkbar, doch findet die Oxydation des freien Mercaptans immer nur langsam statt. Viel rascher und vollständiger verläuft sie in alkalischer Lösung, wobei direct das entsprechende Salz des Disulfids entsteht.

0·2034 Grm. Natriumsalz erhalten durch mehrtägiges Stehen einer mit Soda versetzten Lösung von Oxyphenylmercaptan an der Luft lieferten 0·0384 Grm. Na_2SO_4 entsprechend 6·12% Na statt 6·05%.

Constitution des Oxyphenylmercaptans.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die als Oxyphenylmercaptan und Di-oxyphenyl-disulfid beschriebenen Substanzen — namentlich was ihre leichte Umwandelbarkeit in einander anlangt — genau in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie Thiophenol und Diphenyldisulfid.

Berücksichtigt man gleichzeitig die Art ihrer Entstehung und auch ihren phenolartigen Character, so lässt sich ihre Constitution wohl nur in folgender Weise schematisiren:

$$C_6H_4\begin{matrix}-SH\\-OH\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-S-S-\\-OH\ HO-\end{matrix}C_6H_4$$

Ein stricter Beweis für diese Ansichten konnte durch eine durchgreifende Oxydation zu Phenolsulfonsäure erbracht werden. Es gelang allerdings nicht, Oxyphenylmercaptan direct zu einer Phenolsulfonsäure zu oxydiren, einzig aus dem Grunde, weil letztere Oxydationsmitteln gegenüber allzu empfindlich sind. Selbst als nur eine unzureichende Menge von Kaliumpermanganat oder Chromsäure (Salpetersäure war der Bildung von Nitrokörpern wegen ausgeschlossen) verwendet wurde, konnten nur äusserst geringe Mengen von Sulfonsäuren erhalten werden. Weit glatter vollzieht sich dagegen die

Oxydation des Methyläthers des Di-oxyphenyl-disulfids. Dieser wurde in eisessigsaurer Lösung mit einer heissen Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig so lange versetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung von unverändertem Äther mehr gab. Es wurde um etwa die Hälfte mehr als die berechnete Menge Chromtrioxyd verbraucht, da ein kleiner Theil der Substanz vollständig (unter Bildung von Schwefelsäure) verbrannt wurde. — Die weitere Verarbeitung geschah in der üblichen Weise durch Abdampfen und successive Behandlung mit Baryt, Schwefelsäure, Bleiacetat, Schwefelwasserstoff und neuerliches Eindampfen. — Die Sulfonsäure, die so erhalten wurde, gab, mit Kalilauge neutralisirt, ein Kaliumsalz welches in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen einem zum Vergleiche aus Orthophenolsulfonsäure dargestellten Kaliumsalze der Anisolsulfonsäure [1] vollkommen glich.

---

[1] Ich habe dasselbe durch Erhitzen von orthophenolsulfonsaurem Kalium mit einem kleinen Überschuss von Jodmethyl und Ätzkali (in einer Lösung von etwa 70percentigen Methylalkohol) am Rückflusskühler bereitet. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Salz wurde abgesaugt, scharf gepresst und noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, worauf es sich jodfrei erwies. Den Angaben Kekulés über diese Verbindung (Zeitschrift für Chemie 1867, 201) kann ich noch hinzufügen, dass es aus heisser wässeriger Lösung mit einem Molekül Krystallwasser anschiesst.

0·3052 Grm. zwischen Papier abgepresster Substanz verloren bei 100° 0·0224 Grm. und lieferten 0·1088 Grm. K_2SO_4 entsprechend 7·34% H_2O und 15·98% K (berechnet für $C_7H_7O_4SK + H_2O$: 7·38% H_2O und 15·98% K.)

0·2582 Grm. des sorgfältig zwischen Papier abgepressten Salzes verloren bei 100° 0·0192 Grm., bei weiterem Erhitzen auf 200° nichts und lieferten 0·0917 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)SO_3K+H_2O$		Gefunden
H_2O...	7·38%	7·44
K.....	15·98 „	15·92

Es war also wirklich Anisolsulfonsäure gebildet worden und zwar nach dem übereinstimmenden Krystallwassergehalt des Kaliumsalzes, wahrscheinlich Orthosulfoanisol. Leider sind die isomeren Sulfoanisole nicht sehr eingehend untersucht und überdies, wie Kekulé hervorhebt, einander sehr ähnlich.

Eine Überführung der vorliegenden Methylphenolsulfonsäure in die freie Phenolsulfonsäure war unthunlich, weil hiebei eine Umlagerung (Ortho in Para) zu befürchten war.

Es wurde desshalb das Kalisalz mit Ätzkali geschmolzen, um aus der Stellung des zu erhaltenden Dioxybenzols auf die Stellung des Sulfonisols und somit auch auf diejenige des Oxyphenylmercaptans zurückschliessen zu können. Die Schmelzoperation wurde gemäss den von Degener[1] empfohlenen Bedingungen mit einem grossen Überschuss an Kaliumhydroxyd bei einer Temperatur von 300—330° durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass Brenzkatechin in nennenswerther Menge entsteht. — Obwohl schon des öfteren auf Umlagerungen bei der Kalischmelze aufmerksam gemacht wurde, so glaube ich der Bildung von Brenzkatechin doch eine Beweiskraft zumessen zu sollen, da Orthodioxybenzol in glatter Weise nur beim Verschmelzen von Orthoderivaten des Benzols mit Kali entsteht.

Für die Zugehörigkeit des Oxyphenylmercaptans zur Orthoreihe gelang es mir, noch einen zweiten von dem eben dargelegten vollständig unabhängigen Beweis zu erbringen durch die Synthese eines seiner Derivate aus Anisolsulfonsäure.

Als Ausgangspunkt hiezu diente ein reines, in schön ausgebildeten wasserhaltigen Säulen krystallisirtes Orthophenolsulfonsaures Kalium. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise methylirt und das Kaliumsalz der methylirten Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben.

[1] J. f. pr. Ch. (2) 20, 301.

Die Einwirkung geht ruhig und glatt vor sich und das Product scheidet, mit Wasser zusammengebracht, das Chlorid der Orthomethylphenolsulfonsäure in Krystallen ab. Der Schmelzpunkt dieses bisher noch nicht beschriebenen Körpers liegt bei circa 55°. Das Säurechlorid wurde sodann in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub behandelt. Hiebei entsteht jedenfalls das Zinksalz der entsprechenden Sulfinsäure, doch wurde auf eine Reindarstellung desselben verzichtet und die Reduction alsbald durch Hinzufügen von Zink und Salzsäure weitergeführt.

Als schliesslich unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure mit Wasserdampf abgetrieben wurde, destillirte ein Öl von widerlichem Geruche, der mit dem bei der Reduction des Methyläthers des Dioxyphenyldisulfids auftretenden frappante Ähnlichkeit zeigte. Auf Zusatz von Eisenchlorid trübte sich das mit übergangene Wasser neuerdings, nach längerem Stehen verschwand auch der Geruch und das Öl verwandelte sich in eine feste Masse. Letztere mit Äther ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt zeigte alle Eigenschaften des früher beschriebenen Dimethyläthers des aus Phenolnatrium und Schwefel bereiteten Di-oxyphenyl-disulfids, insbesondere den gleichen Schmelzpunkt von 119°.

Es waren also, wie erwartet, folgende Reactionen vor sich gegangen:

$$C_6H_4(OCH_3)SO_2Cl + 6H = C_6H_4(OCH_3)SH + 2H_2O + HCl$$
$$2C_6H_4(OCH_3)SH + Fe_2Cl_6 = [C_6H_4(OCH_3)S]_2 + 2HCl + Fe_2Cl_4.$$

Da Orthophenolsulfonsäure verwendet wurde und eine Umlagerung (mit alleiniger Ausnahme der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, die aber, wie erwähnt, unter minimer Temperaturerhöhung verlief und in kürzester Zeit beendet war) kaum zu befürchten ist, so folgt, dass der erhaltene Äther des Disulfids ebenfalls den Orthoderivaten des Benzols zuzuzählen ist.

Über das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol.

Von **L. Barth** und **J. Schreder.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1883.)

Vor einiger Zeit (Monatshefte III, S. 650) haben wir mitgetheilt, dass aus Hydrochinon in der Natronschmelze neben Condensationsproducten ein zersetzlicher, entweder gar nicht, oder doch nur sehr schwierig krystallisirbarer Körper entstehe. Diesen, das interessanteste Product der genannten Reaction, haben wir nun in etwas grösserer Menge dargestellt und so ist es uns gelungen, nach vielen vergeblichen Versuchen, wenigstens einen Theil desselben in krystallinischer Form zu erhalten und seine Zusammensetzung durch die Analyse feststellen zu können. Er ist das bisher nicht bekannte Isomere des Pyrogallols und Phloroglucin's, dem wir, um seine Entstehung aus Hydrochinon und die Stellung der Hydroxylgruppen sofort erkennen zu lassen, den Namen Oxyhydrochinon gegeben haben. Durch frühere Arbeiten des Einen von uns, war es uns nämlich wahrscheinlich, dass in der Pyrogallussäure die Hydroxyle die Stellung 1 : 2 : 3 einnehmen und dass daher das noch unbekannte dritte Isomere $C_6H_6O_3$ die Hydroxyle in der Stellung 1 : 2 : 4 haben müsse. Darnach konnte es, von Umlagerungen abgesehen, nur aus dem Hydrochinon gelingen, dieses Trioxybenzol sicher frei von den anderen Isomeren darzustellen. Der Versuch hat diese Annahme gerechtfertigt. Es bildet sich in der That nur dieser Körper als directes Oxydationsproduct und keine Spur von Pyrogallussäure oder Phloroglucin.

Das Hydrochinon wird mit einem grossen Überschuss von käuflichem Ätznatron (8 — 10fache Menge) verschmolzen. Wenn

das zu Beginn der Operation in geringer Menge zugesetzte Wasser verdampft ist, erhitzt man sehr rasch mit grosser Flamme. Alsbald beginnt die Schmelze sehr stark zu schäumen, es entwickelt sich viel Wasserstoff. Die Farbe derselben ist in diesem Stadium schwefelgelb. Nach einiger Zeit wird die Wasserstoffentwicklung schwächer, die Farbe lichtbraun, der Schaum beginnt etwas einzusinken. Man mässigt nun die Temperatur durch Abdrehen der Flamme. Nach kurzer Zeit hört die Wasserstoffentwicklung fast ganz auf, man entfernt das Feuer und trägt die chokoladebraune erkaltete Masse in verdünnte Schwefelsäure ein.

Die Dauer einer Operation beträgt bei Verarbeitung von je 30 Grm. Hydrochinon circa 20 — 25 Minuten. Die Lösung des Schmelzkuchens in der Säure erfolgt fast ohne jegliche Ausscheidung brauner Flocken. Man giesst, um die geringen Mengen derselben zu entfernen, durch ein Filter und schüttelt das lichtweingelbe Filtrat 10 — 15mal mit Äther aus. Die rückständige wässerige, saure Flüssigkeit färbt sich dabei violett. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen bräunlichen Syrup. Dieser wird in Wasser aufgenommen, wobei eine nicht sehr grosse Menge eines undeutlich krystallinischen, weissen, an der Luft rasch blau, endlich fast schwarz werdenden Pulvers zurückbleibt. Nach dem Filtriren wird die wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat fractionirt ausgefällt. Die ersten Fällungen sind dunkel gefärbt und geben nach der Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff, braune schmierige Substanzen. Die späteren Fällungen sind heller, die letzten ganz hellgraugelb, färben sich aber beim Stehen ebenfalls sehr rasch dunkel. Sie werden zerlegt und die erhaltenen Lösungen 15—20mal fractionirt mit Äther ausgezogen. Die ersten Auszüge liefern dunkelgelb gefärbte syrupöse Rückstände, die letzten hellere. Beide werden nochmals in Wasser aufgenommen, wobei wieder eine gewisse Menge des früher erwähnten, weissen, krystallinischen, rasch blau werdenden Pulvers zurückbleibt, und dann das fractionirte Fällen mit Bleizucker und das fractionirte Ausschütteln der zerlegten Bleisalze mehrmals wiederholt, bis endlich die hellst gefärbten, anfänglich syrupösen Ätherrückstände langsam, oft erst nach tage- oder wochenlangem Stehen zu krystallisiren beginnen. Die ursprünglich mit neutralem Bleiacetat ausgefällte Flüssigkeit wird

nun mit Bleiessig versetzt, wodurch abermals ein reichlicher Niederschlag entsteht, der nach dem Zersetzen, Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Substanz in Äther und Behandlung des Ätherrückstandes mit Wasser eine Lösung gibt, in der neutrales Bleiacetat neuerdings eine Fällung hervorbringt, offenbar weil durch die frei werdende Essigsäure etwas von dem ersten Bleisalze aufgelöst worden war. Dieser zweite Bleiniederschlag wird zersetzt, wie oben behandelt und mit den entsprechenden Substanzen aus der ersten Bleifällung vereinigt. Die ganze Operation wird, wenn nöthig, ein drittes Mal durchgeführt, bis in dem durch Bleiessig erhaltenen Niederschlag nichts mehr von dem ersteren Körper enthalten ist.

Die früher erwähnten, endlich breiig krystallinisch erstarrten Ätherrückstände werden auf eine Saugfilter gebracht und entweder mit Wasser oder mit Amylalkohol gewaschen bis sie nahezu farblos sind, dann vor Licht geschützt, zwischen Papier an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet. Diese Operation muss sorgfältig ausgeführt werden, um die Substanz analysenrein zu erhalten, denn wir haben uns leider bis jetzt vergeblich bemüht, ein passendes Lösungsmittel für sie, aus dem sie ohne grosse Verluste umkrystallisirt werden könnte, zu finden. Der Körper scheint wasserfrei zu krystallisiren, wenigstens verlor eine mit Wasser gewaschene, lufttrocken gewordene Probe bei 100° nur sehr wenig an Gewicht. Aus Äther erhält man ihn in mikroskopischen wohlausgebildeten Täfelchen oder in Blättchen, häufig aber auch nur in verworrenen Krystallaggregaten. Zur Analyse wurde er im Vacuum bei 70—80° getrocknet.

I. 0.2542 Grm. Substanz gaben 0·5371 Grm. Kohlensäure und 0.1075 Grm. Wasser.

II.[1] 0.2996 Grm. Substanz gaben 0.6326 Grm. Kohlensäure und 0.1240 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden		$C_6H_6O_3$
	I.	II.	
C	57.62	57.59	57.14
H	4.70	4.60	4.76.

[1] Von anderer Bereitung.

Wie man sieht, hängt dem Oxyhydrochinon noch hartnäckig eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren, wasserstoffärmeren Substanz an, welche vielleicht auch die Ursache ist, dass dasselbe so schwierig zur Krystallisation zu bringen ist. Nichtsdestoweniger bildet dasselbe die Hauptmenge der syrupösen, oben beschriebenen Ätherrückstände und ist auch vorwiegend in den von den Krystallen abgesaugten Laugen enthalten.

Der Schmelzpunkt des Oxyhydrochinons war nicht scharf zu bestimmen. Es erweicht allmälig und ist bei 132—133° vollständig geschmolzen, doch dürfte bei einem absolut reinen Präparate der Schmelzpunkt wohl noch höher liegen.

Das Oxyhydrochinon löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Wasser, Äther, Essigäther, Äthyl- und Amylalkohol, fast gar nicht dagegen in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die wässerige Lösung desselben ist äusserst empfindlich, selbst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure färbt sie sich dunkel, setzt dunkelbraune Flocken ab und trocknet schliesslich zu einer schwarzbraunen, etwas schmierigen Masse ein. An freier Luft geschieht dieses Braunwerden schneller, noch schneller, wenn man einen Tropfen Alkali zur Lösung setzt. Sie ist in dieser Beziehung viel empfindlicher als eine Pyrogallussäurelösung. Auf die Haut gebracht, färbt sie diese zunächst bräunlich, nach einigen Stunden aber intensiv schwarz. In verdünnter Lösung erzeugen ein Paar Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine bräunlichgrüne, schnell verblassende Färbung, welche auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung schön dunkelblau, bei etwas mehr Sodazusatz weinroth wird. Wird gleich anfangs mehr Eisenchlorid zugegeben, so entsteht eine dunkle grünbraune Färbung, die nicht mehr verblasst und auf Sodazusatz fast schwarz wird. Eisenvitriol lässt die Lösung des Körpers unverändert. Nach Zugabe von etwas Soda tritt dann eine violette, nach weiterer Zugabe eine intensiv blaue Färbung ein. Eine concentrirte wässerige Lösung des Oxyhydrochinons mit einer concentrirten Eisenchloridlösung versetzt, scheidet dunkle Flocken ab von zweifelhaft krystallinischer Beschaffenheit, in Wasser schwer löslich. Verreibt man Oxyhydrochinon mit Brom, so entweicht Bromwasserstoff und nach dem Verjagen des überschüssigen Brom auf dem Wasserbade bleibt ein brauner Rück-

stand, der sich in verdünntem Alkohol mit dunkelkirschrother Farbe löst, aus welcher Lösung dann hübsche, blauviolette Krystallkörner anschiessen. Bei dieser Reaction scheint daher nicht bloss Substitution von Brom, sondern vielleicht auch Chinonbildung stattgefunden zu haben, worauf das Auftreten eines intensiv gefärbten Productes zu deuten scheint.

Erhitzt man das Oxyhydrochinon in einem Retörtchen für sich im Wasserstoffstrom, so bräunt und schwärzt sich die Masse, geräth ins Sieden und unter Aufblähen und Verkohlen des Rückstandes destillirt ein gelbbräunliches Öl, das in kurzer Zeit theilweise erstarrt. Löst man das Destillat in Wasser, versetzt mit Bleiacetat, filtrirt den entstandenen Niederschlag und zersetzt diesen sowie das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, so erhält man aus ersterem unverändertes, wenn auch braungefärbtes Oxyhydrochinon, aus letzterem aber **Hydrochinon.** Dieses wurde nach dem Reinigen und Umkrystallisiren unzweifelhaft erkannt: an seiner Krystallisationsfähigkeit, seiner Krystallform, dem Schmelzpunkte und an der Bildung von Chinhydron. Das Oxyhydrochinon destillirt also zum Theil unverändert, zum Theil verkohlt es und zum Theil wird es unter den angegebenen Umständen reducirt zu Hydrochinon, aus dem es durch Oxydation entstanden war.

Durch die im Vorstehenden angeführten Versuche kann es als bewiesen angesehen werden, dass dem neuen Trioxybenzol die Stellung 1 : 2 : 4 zukommt. Damit ist auch für die Pyrogallussäure die Stellung 1 : 2 : 3 und wie wir ja schon früher angenommen haben, für das Phloroglucin die symmetrische 1 : 3 : 5 festgestellt. Vor Jahren hat der Eine von uns die Protokatechusäure in Gallussäure übergeführt[1] und in Gemeinschaft mit Senhofer auch aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure (α-Resorcylsäure) reichliche Mengen von Gallussäure erhalten. Vergegenwärtigt man sich die jetzt sicher festgestellten Constitutionsformeln der genannten beiden Dioxybenzoësäuren und hält an der Stellung 1 : 2 : 3 für Pyrogallussäure fest, so kann Gallussäure nur 1:3:4:5 (Carboxyl an 1) sein. Dann muss ferner die von

[1] Vergl. auch Matsmoto Berl. Ber., XI., 140.

Senhofer und Brunner dargestellte Pyrogallocarbonsäure die Stellung 1:2:3:4 besitzen und ferner die von denselben Forschern erhaltene Gallocarbonsäure 1:2:3:4:5 sein (Carboxyle an 1 und 2). Die Bildung von Gallussäure aus Dijodsalicylsäure, welche seinerzeit Lautemann mitgetheilt hat, ist später nicht bestätigt worden. Jedenfalls hat Lautemann nur sehr geringe Mengen seiner Säure zur Verfügung gehabt und vielleicht lag ihm die isomere Gallussäure vor, die ja sehr leicht beim Erhitzen Pyrogallussäure liefert.

Durch die Erkenntniss, dass in der Gallussäure die oben angeführte Stellung 1:3:4:5 vorhanden ist, ist endlich auch die Constitutionsformel der Ellagsäure festgestellt.

Uber die anderen bei der Einwirkung von schmelzendem Natron auf Hydrochinon entstehenden Substanzen, sowie eventuell über Derivate des Oxyhydrochinons werden wir berichten, wenn das eingeschlagene mühselige Trennungs- und Reinigungsverfahren zum Ziele geführt hat oder wir einen besseren Weg zur Erreichung desselben aufgefunden haben werden.

Über Reichenbach's Pikamar.

Von P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Die Untersuchungen A. W. Hoffmann's haben dargethan, dass an der Zusammensetzung des Buchenholztheers nicht nur ein- und zweisäurige, sondern auch dreisäurige Phenole, beziehungsweise ihre Methyläther wesentlichen Antheil nehmen. Es war nun der Zweck der folgenden Arbeit, zu entscheiden, unter welche dieser Gruppen das Pikamar zu zählen sei. Reichenbach[1] beschreibt dasselbe als fast farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, welche bei 715 Mm. bei 285° siedet und das specifische Gewicht 1·10 besitzt.

Als Rohmaterial zur Darstellung des Pikamars dienten die über 270° C. siedenden Fractionen des Buchentheers; diese enthalten neben Pikamar noch Propylpyrogallussäuredimethyläther und das später zu beschreibende Blauöl. Zweckmässiger noch können die über 270° C. destillirenden Antheile des Birkenrindentheers hiezu verwendet werden, welche Pikamar in grösserer Menge als die Buchentheeröle enthalten. Die Rohöle können durch fractionirte Destillation nicht gereinigt werden, da mit den höher siedenden Fractionen immer solche von niedrigerem Siedepunkt übergehen und umgekehrt. Sie wurden daher mit etwa der achtfachen Menge heisser, wässeriger Kalilauge von 1·100 spec. Gewichtes zusammengebracht; beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Pikamarkali und der Kaliverbindung des Propylpyrogallussäuredimethyläthers heraus, während das Blauöl in Lösung bleibt. Der Krystallbrei wurde durch Auspressen von der tief braun gefärbten Mutterlauge getrennt, in verdünnter heisser Kalilauge von 1·030 spec. Gewichtes aufgelöst und in der Wärme krystallisiren lassen; hiebei schiesst nur Pikamarkali in Nadeln an, während die Kaliverbindung des Propylpyrogallussäure-

[1] Schweigget's Jahrbuch, 68, 295 u. 350.

dimethyläthers gelöst bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde schliesslich ein reines Präparat erhalten. Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl getrocknet und mehrmals destillirt.

Das so erhaltene Pikamar ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von grossem Lichtbrechungsvermögen, welche sich bei längerem Stehen am Lichte schwach gelblich färbt; es siedet bei 290° C. (corr.) und hat bei 15° C. das specifische Gewicht 1·10228; in Wasser ist es wenig, in Alkohol, Äther und Essigsäure sehr leicht löslich; es besitzt einen bitteren pfefferminzartigen Geschmack und charakteristischen Rauchgeruch. Die Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen.

1. 0·3595 Grm. gaben 0·86775 Grm. Kohlensäure und 0·260 Grm. Wasser.
2. 0·30375 Grm. gaben 0·7305 Grm. Kohlensäure und 0·2175 Grm. Wasser.
3. 0·2975 Grm. ergaben 0·71825 Grm. Kohlensäure und 0·2145 Grm. Wasser.
4. 0·340 Grm. ergaben 0·820 Grm. Kohlensäure und 0·241 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C.....	65·93	65·83	65·59	65·84	65·77
H.....	7·69	8·03	7·95	8·01	7·87
O.....	26·38	26·14	26·46	26·15	26·36

Die Annahme der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ wurde ferner durch die gefundene Dampfdichte gerechtfertigt, welche nach dem Meyer'schen Verdrängungsverfahren und nach der Modification desselben von H. Schwarz[1] bestimmt wurde.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$	Gefunden.	
		nach Meyer	nach Schwarz
D =	6·32	6·41	6·53

Reactionen des Pikamars: Eine verdünnte alkoholische Lösung von Pikamar wird durch einige Tropfen neutraler alkoho-

[1] Privatmittheilung von Prof. H. Schwarz.

lischer Eisenchloridlösung intensiv blaugrün gefärbt; durch Alkalien und Erdalkalien wird es als schwer lösliche Alkali-, resp. Erdalkaliverbindung gefällt.

Zersetzung des Pikamars durch Salzsäure.

Wird Pikamar mit überschüssiger concentrirter Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre auf 140° C. erhitzt, so verwandelt es sich in eine braun gefärbte Flüssigkeit; beim Öffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen von Chlormethyl. Die Reactionsmasse wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Salzsäure befreit, und erstarrte nach langem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Durch Abpressen zwischen Filterpapier von den anhaftenden theerigen Substanzen befreit, wurde der Krystallbrei mehrere Male aus Wasser und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Es wurden so kleine farblose Prismen vom Schmelzpunkte 80° erhalten, deren Eigenschaften mit den von A. W. Hofmann[1] aus Propylpyrogallussäuredimethyläther auf gleiche Weise erhaltenen vollkommen übereinstimmen. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther leicht löslich; die wässerige Lösung wird durch Alkalien schnell verdunkelt, mit einer verdünnten Eisenvitriollösung entsteht schöne indigblaue Färbung. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen sprechen für die Formel $C_9H_{12}O_3$.

Beleganalysen: 1. 0·215 Grm. lieferten 0·505 Grm. Kohlensäure und 0·1425 Grm. Wasser.

2. 0·1725 Grm. gaben 0·40425 Grm. Kohlensäure und 0·115 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C.....	64·28	64·05	63·91
H.....	7·14	7·36	7·40
O.....	28·58	28·59	28·69

Die Zersetzung des Pikamars durch Salzsäure lässt sich demnach durch die Gleichung

$$C_{10}H_{14}O_3 + HCl = C_9H_{12}O_3 + CH_3Cl$$

ausdrücken.

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 329.

Diacetpikamar.

Die Versuche, aus Pikamar durch Bromirung ein Bromderivat darzustellen scheiterten daran, dass immer nur braune, schmierige Massen erhalten wurden. Weit einfacher gestaltet sich die Darstellung der Diacetverbindung des Pikamars. Wird 1 Theil Pikamar mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden im Kolben mit Rückflusskühler gekocht, so erstarrt die Masse beim Erkalten oder beim Eingiessen in Wasser allmählig zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallbrei. Die Masse wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und so lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 82·5—83·0° C. erhalten. Dem entgegen enthalten Reichenbach's[1] Arbeiten die Angabe, dass Pikamar, wenn man es längere Zeit mit Essigsäure kocht, sich beim Eingiessen der essigsauren Lösung in Wasser wieder unverändert abscheidet. Die Analyse der Acetverbindung führte zur Formel $C_{10}H_{12}(C^2H^3O)_2O_3$.

Analysen: 1. 0·289 Grm. gaben 0·6665 Grm. Kohlensäure und 0·1785 Grm. Wasser.

2. 0·1945 Grm. gaben 0·449 Grm. Kohlensäure und 0·12175 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	63·15	62·89	62·96
H	6·76	6·86	6·95
O	30·09	30·25	30·09

Mit Brom behandelt, geht die Acetverbindung in ein bei 79° schmelzendes Bromderivat über, welches in gelben wavellitartig angeordneten Nadeln oder Warzen krystallisirt. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sprechen für die Formel $C_{10}H_{10}Br_2(C^2H^3O)_2O_3$.

1. 0·38275 Grm. Substanz ergaben 0·3385 Grm. Bromsilber, entsprechend 0·14404 Grm. Brom.
2. 0·2945 Grm. gaben 0·260 Grm. Bromsilber, entsprechend 0·11063 Grm. Brom.

[1] Loc. cit.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_3$	Gefunden 1.	2.
Br.....	37·73%	37·63%	37·56%

Pikamarkali.

Wird eine alkoholische Lösung von Pikamar mit überschüssigem warmem alkoholischem Kali zusammengebracht, so krystallisirt beim Erkalten Pikamarkali in kugelförmig angeordneten schwach bläulich gefärbten Nadeln heraus. Die Krystalle werden mehrmals aus verdünntem alkoholischem Kali umkrystallisirt und dann rasch mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet. So gelingt es, die reine Verbindung in nahezu farblosen perlmutterglänzenden Krystallen zu erhalten, welche sich beim Liegen an der Luft bald grau und endlich blauschwarz färben. Mit verdünnten Säuren-Wasser, ja selbst mit Alkohol zusammengebracht, zersetzt sich die Verbindung. Auch beim Zusammenbringen einer alkoholischen Pikamarlösung mit Natronlauge oder beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak erhält man ähnliche krystallisirte Verbindungen; Baryt- und Kalkwasser erzeugen in der alkoholischen Lösung des Pikamars direct sehr schwer lösliche Niederschläge. Dieselben sind nach der allgemeinen Formel $C_{10}G_{12}R^{I}{}_2O_3$ oder $C_{10}H_{12}R^{II}O_3$ zusammengesetzt, worin R^{I} ein einwerthiges, R^{II} ein zweiwerthiges Metall bezeichnet. Für die Kaliverbindung ergab die Analyse folgende Zahlen:

1. 0·26725 Grm. im Schiffchen mit Chromoxyd gemischt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0·451 Grm. Kohlensäure und 0·1225 Grm. Wasser.
2. 0·3015 Grm. in derselben Art verbrannt gaben 0·5105 Grm. Kohlensäure und 0·1335 Grm. Wasser.
3. 0·281 Grm. ergaben 0·188 Grm. schwefelsaures Kali.
4. 0·618 Grm. gaben 0·4205 Grm. Kaliumsulfat.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}K_2O_3$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C.....	46·49	46·02	46·17	—	—
H	4·65	5·09	4·91	—	—
K	30·28	—	—	30·04	30·55
O	18·58	—	—	—	—

Pikamarkali, welches längere Zeit mit Alkohol gewaschen wurde, zeigte bei der Kalibestimmung einmal 14·39%, nach noch längerem Waschen damit 11·79% Kalium.

Durch Oxydation des Pikamars mit Chromsäuremischung wurde ein gelbbraunes Harz erhalten, welches bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte; ebenso verwandelt Salpetersäure das Pikamar in eine kirschrothe schmierige Masse.

Theoretische Betrachtungen.

Durch die Zersetzung des Pikamars mit concentrirter Salzsäure wurde eine Verbindung $C_9H_{12}O_3$ erhalten. Da diese Verbindung durch Abspaltung von Methyl aus dem Pikamar entsteht, dieses aber selbst die Fähigkeit besitzt mit Alkalien Salze zu bilden, so deutet dies, sowie die Existenz der Acetverbindung einerseits auf das Vorhandensein der Gruppe OCH_3, anderseits auf das zweier Hydroxylgruppen hin. Man wird daher das Pikamar als den Monomethyläther eines höheren Homologons der Pyrogallussäure, das entmethylirte Product $C_9H_{12}O_3$ aber als das höhere Homologon selbst betrachten können. Die Formeln für dieses Homologon, sowie für das Pikamar und seine Acet- und Kaliverbindung gestalten sich demnach folgendermassen:

$$C_9H_9\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_9H_9\begin{cases}OCH_3\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_9H_9\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} \qquad C_9H_9\begin{cases}OCH_3\\OK\\OK\end{cases}$$

Nachdem in der Acetverbindung noch 2 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt werden können, so erscheint die Annahme wahrscheinlich, dass, obwohl die Propylgruppe bis jetzt nicht direct nachgewiesen werden konnte, hier ein propylirtes Trioxybenzol, eine Propylpyrogallussäure mit ihren Derivaten vorliegt, das Pikamar also als Propylpyrogallussäuremonomethyläther anzusehen ist. Darnach hätte man:

$$C_6H_2{-}C_3H_7\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_6H_2{-}C_3H_7\begin{cases}OCH_3\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_6H_2{-}C_3H_7\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$

$$C_6H_2{-}C_3H_7\begin{cases}OCH_3\\OK\\OK\end{cases}$$

Über Coerulignol, Reichenbach's oxydirendes Princip.

Von **P. Pastrovich.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Die hochsiedenden Antheile des Buchenholztheeröles charakterisiren sich dadurch, dass ihre alkoholische Lösung, mit Barytwasser versetzt, eine prachtvoll cyanblaue Färbung ergibt, welche schon Reichenbach[1] in seinen Schriften erwähnt, ebenso auch mit Chlorkalk für sich. Von den übrigen Theerölen ist der diese Farbreaction hervorrufende Körper bisher äusserst schwierig zu trennen gewesen und gelang dies Herrn Fabriksbesitzer A. Grätzel in Hannover, welcher die Rohmaterialien gütigst zur Verfügung stellte, erst nach sechs Jahre langen Bemühungen. Er ist derselbe Körper, welchen Reichenbach in seinen Schriften als „oxydirendes Princip" bezeichnet und als Chromogen seines Pittacall zu erkennen glaubte. Herr Grätzel hat für diesen Körper den Namen Coerulignol oder Blauöl vorgeschlagen.

Die Reinigung des Rohöles war äusserst schwierig; bei Versuchen, es fractionirt zu destilliren, stieg der Quecksilberfaden des Thermometers constant und die Destillate färbten sich schon nach eintägigem Stehen an der Luft intensiv dunkel. Erst als im Destillationsrückstande, der schwarz und in der Kälte pechartig war, grössere Mengen, und in den verschiedenen Fractionen geringere, mit dem Siedepunkt aber steigende Mengen Stickstoff quantitativ nachgewiesen wurden, war der zur Reinigung des Blauöles einzuschlagende Weg gegeben. Das Rohöl wurde in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst und längere Zeit damit gekocht; beim Eingiessen in viel Wasser schied sich das Öl wieder ab, während die essigsaure Lösung den stickstoffhältigen Körper enthielt. So gereinigt konnte das Blauöl nach dem

[1] Schweigger's Jahrbuch, 68, 295 u. 350.

Trocknen anstandslos destillirt werden und bewegte sich der Siedepunkt nur zwischen 240°—241° (corr). Das so erhaltene Öl war nahezu farblos, von nicht unangenehmem kreosotähnlichen Geruch und brennendem aromatischen Geschmack, Siedepunkt 240°—241°, spec. Gewicht bei 15° C. 1,05645 (Mittel aus 10 Wägungen). Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigsäure aber in fast unbeschränkten Mengen löslich; die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Blauöl roth, mit Kalilauge färbt es sich beim Stehen an der Luft dunkel. Barytwasser bringt in der alkoholischen Lösung die schon erwähnte prachtvolle Blaufärbung hervor welche auch bei directer Behandlung des Öles mit Chlorkalk auftritt. Alkoholisches Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Blauöles grün, wässeriges Eisenchlorid die wässerige Lösung prächtig carmoisinroth. Das Öl, der Analyse unterworfen, lieferte folgende Zahlen:

1. 0·310 Grm. gaben 0·821 Grm. Kohlensäure und 0·240 Grm. Wasser.
2. 0·3185 Grm. gaben 0·8405 Grm. Kohlensäure und 0·2455 Grm. Wasser.
3. 0·27575 Grm. gaben 0·7285 Grm. Kohlensäure und 0·2155 Grm. Wasser.
4. 0·2485 Grm. gaben 0·65775 Grm. Kohlensäure und 0·195 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	72·28	72·27	71·97	72·05	72·19
H	8·43	8·60	8·56	8·68	8·71
O	19·29	19·13	19·47	19·27	19·10

Die aus diesen Daten gewonnene Formel wird bestätigt durch die Dampfdichte, deren Bestimmung nach dem Meyer'schen Verdrängungsverfahren vorgenommen wurde.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden	
D =	5·76	5·69	5·84

Zersetzung des Coerulignols durch Salzsäure.

Bei längerem Erhitzen von Coerulignol mit überschüssiger concentrirter Salzsäure auf 140° C. im zugeschmolzenen Rohre verwandelt es sich nach und nach in eine braune Flüssigkeit, in welcher kleine, nadelförmige, farblose Krystalle auftreten. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chlormethyl in riesigen Strömen. Die Reaktionsmasse wurde am Wasserbade eingedampft, mehrmals in Wasser anfgenommen und wieder abgedampft, um die Salzsüure möglichst zu entfernen. Nach längerer Zeit erstarrte die Masse krystallinisch und wurde durch Abpressen zwischen Filtrirpapier, mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus siedendem Benzol gereinigt. So wurden farblose, dünne Prismen (vom Schmelzpunkt 56° C.) erhalten, deren Analyse für die Formel $C_9H_{12}O_2$ gut stimmende Zahlen ergab.

1. 0·2355 Grm. gaben 0·6115 Grm. Kohlensäure und 0·1700 Grm. Wasser.
2. 0·1750 Grm. gaben 0·453 Grm. Kohlensäure und 0·1285 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden. 1.	2.
C.....	71·06	70·82	70·63
H.....	7·88	8·02	8·15
O.....	21·16	21·16	21·22

Auf Grund der bisher gefundenen Formeln lässt sich die Zersetzung des Coerulignols durch concentrirte Salzsäure durch die Gleichung

$$C_{10}H_{14}O_2 + HCl = C_9H_{12}O_2 + CH_3Cl$$

versinnlichen.

Die Lösung des entmethylirten Productes färbt sich mit Eisenchlorid grün, mit Alkalien verdunkelt sie allmählig beim Stehen an der Luft.

Das Coerulignol erweist sich gegen Reagentien äusserst widerstandsfähig; so war z. B. erst durch zwei Tage langes Kochen von 3 Theilen Coerulignol mit 1 Theil Essigsäureanhydrid die

Acetverbindung

zu erhalten. Ein einziges Mal konnte diese im krystallisirten Zustande in Form von weberschiffchenähnlichen Kryställchen

erhalten werden, doch war die Menge derselben zur Schmelzpunktbestimmung zu gering. Trotz aller Bemühungen konnten Krystalle nicht wieder dargestellt werden. Die Acetverbindung stellt ein dickflüssiges, fast farbloses Öl dar, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Essigsäure sehr leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser rothviolett gefärbt. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 265° C., doch tritt beim Sieden schon theilweise Zersetzung ein. Aus den Elementaranalysen wurden folgende Daten erhalten:

1. 0·293 Grm. gaben 0·74075 Grm. Kohlensäure und 0·2145 Grm. Wasser.
2. 0·215 Grm. gaben 0·5425 Grm. Kohlensäure und 0·1535 Grm Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}(C_2H_3O)O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	69·23	68·95	68·81
H	7·69	8·15	7·93
O	23·08	22·90	23·26

Weder aus der Acetverbindung, noch aus dem Coerulignol selbst konnten durch Einwirkung von Brom Derivate erzielt werden, da immer nur braune, schmierige Massen resultirten; auch Oxydationsversuche mit Chromsäure blieben erfolglos. Durch Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·12 wurde als Hauptproduct Oxalsäure, in geringer Menge aber ein

Nitrocoerulignol

erhalten. Die Verbindung war anfänglich dickflüssig und braun, erstarrte jedoch bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure zu einer gelben, spröden, harzartigen Masse; dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgenommen und diese tief gelbbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der Nitrokörper schied sich in gelben Flocken aus und wurde aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt. Die honiggelb gefärbten Krystalle haben viele Ähnlichkeit mit Pikrinsäurekrystallen; sie schmelzen unter Zersetzung bei 124° C.

Analyse: 0·1955 Grm. gaben nach Duma's Methode verbrannt 11·6 CC. Stickstoff bei 14° C. und 732 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$	Gefunden
N.....	6·63%	6·72%

Die Zersetzung des Coerulignols durch concentrirte Salzsäure, sowie die Existenz der Acetverbindung sprechen für das Vorhandensein der Gruppen OCH_3 und OH. Es dürfte darnach das Coerulignol als Methyläther eines höheren Homologons eines der drei Dioxybenzole, die durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Verbindung als dieses höhere Homologon selbst aufzufassen sein. Für das Homologon, das Coerulignol und die Acetverbindung ergeben sich somit die Formeln:

$C_9H_{10}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ $C_9H_{10}\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$ $C_9H_{10}\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases}$

Um zu sehen, von welchem der drei Dioxybenzole sich das Coerulignol ableitet, wurde folgende Reaction von Brunner benützt. Wird eine geringe Menge eines Dioxybenzols mit einem Tropfen Nitrobenzol und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf 135° C. erwärmt, die Schmelze dann mit Wasser aufgenommen und schwach alkalisch gemacht, so liefert Resorcin eine brillantrothe Lösung mit gelber Fluorescenz, Brenzkatechin eine blauviolette und Hydrochinon eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Nachdem sich nun das Coerulignol hiebei genau so verhält, wie Brenzkatechin, so scheint es wahrscheinlich, selbes als Homologon des Guajacols betrachten zu können. Ob die Substitution aber durch eine Propylgruppe oder durch andere Gruppen erfolgt, ist noch unentschieden.

A. Grätzel stellt durch einen von ihm nicht näher beschriebenen Oxydationsvorgang eine erdige Masse aus dem Coerulignol dar, aus welcher Liebermann einen Farbstoff erhielt, den er Eupitton nannte. Über die Versuche, aus dem Coerulignol zu diesem Farbstoff zu gelangen, werde ich mir erlauben in einer anderen Mittheilung zu berichten.

Über die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe.

Von **A. Jarolimek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Ich habe kürzlich nachgewiesen,[1] dass durch die aus Zeuner's Zustandsgleichung für Wasserdampf resultirende Formel:

$$T = 334{\cdot}774\ p^{0{\cdot}06068} + 38{\cdot}106\ p^{0{\cdot}25}$$

die Beziehung zwischen Spannung und Temperatur von gesättigtem Wasserdampf nicht mit genügender Schärfe ausgedrückt wird, und dass in dieser Beziehung die Formel:

$$T = 326{\cdot}7\ p^{0{\cdot}04233} + 46{\cdot}3\ p^{0{\cdot}3039}$$

weit genauere Resultate liefert. Auch die von A. Winkelmann für Dämpfe überhaupt aufgestellte Formel:

$$t_n = (a+b)\, n^{\frac{dn}{d} A} - a$$

gibt, auf Wasserdampf angewendet, nur für niedere und mittlere Pressungen zutreffende, für hohe Drücke hingegen beträchtlich abweichende Resultate.

Setzt man nämlich in dieser Formel, wie von Winkelmann für Wasserdampf angegeben

$$\begin{aligned} (a+b) &= 200, \\ a &= 100, \\ A &= 0{\cdot}13507, \end{aligned}$$

bezeichnet die Spannung in Atmosphären (n) mit p, und substituirt für die Dichte bei der Pressung n oder p,

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. der Wissensch. II. Abth., Nov.-Heft 1882.

$d_n = 0{\cdot}6061\ p0{\cdot}9393$, sowie für die constante Dichte

$$d = \frac{10334.p}{29{,}272\,(273+t)},$$

so folgt:

$$t = 200p^{\frac{t+273}{2684{\cdot}5\,p0{\cdot}06068}} - 100.$$

Hieraus ergibt sich für

$p = 20$	$t = 215$	statt 213,	also eine Differenz von $+2°$
28	234·5	231	$+3{\cdot}5°$
39	256·5	250	$+6{\cdot}5$
100	347	315	$+32.$

Für alle anderen Dämpfe hat E. Dühring die Formel $t_1 = r + qt$ angegeben, wobei t und t_1 die Siedetemperaturen des Wassers und einer anderen Flüssigkeit bei einem und demselben Drucke, r die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Drucke, bei dem das Wasser bei 0° siedet ($p = 4{\cdot}6$ Mm.), endlich q den specifischen Factor der Flüssigkeit bedeuten.

Auch diese Formel, welche übrigens die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines Dampfes nicht unmittelbar angibt, sondern nur den Vergleich mit der beim Wasserdampf bestehenden Beziehung ausdrückt, gibt nur annähernde Resultate. Dieselbe stimmt innerhalb der Grenzen $p = 1$ bis 10^{at} noch am besten beim Quecksilber und Alkohol, wobei dann zu setzen ist:

beim Quecksilber ..... $t_1 = 1{\cdot}94\ \ t + 163$
und beim Alkohol ..... $t_1 = 0{\cdot}912\ t - 13.$

Für $p = 4{\cdot}6$ Mm. ($t = 0$) resultirt dann aber nach diesen Formeln beim

Quecksilber ..... $t_1 = 163$ statt $152{\cdot}3$
und bei Alkohol ..... $t_1 = -13$ „ $-15°$

Bei Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff sind die Abweichungen schon in den Grenzen von $p = 1$ bis 10^{at} erheblich. So ist nach Regnault

	t für Wasser	t_1 für SC
bei $p =$ 1	100	46·25
5	152·22	105·86
10	180·31	139.97

Für $p = 1$ und 5 müsste also sein:

$$46 \cdot 25 = r + 100\, q$$
$$105 \cdot 86 = r + 152 \cdot 22\, q,$$

woraus sich $r = -67 \cdot 9$ und $q = 1 \cdot 1415$ bestimmt. Hiernach folgt aber für $p = 10$ $t_1 = 137 \cdot 92$ statt 139·97, daher eine Differenz von 2·05°. Ähnliche Differenzen ergeben sich bei anderen Dämpfen.

Dass das Dühring'sche Gesetz überhaupt nur eine beiläufige Annäherung gibt, zeigt sich am besten bei Prüfung desselben in Bezug auf Kohlensäure. Es stimmt hier nämlich, so lange höhere Pressungen in Betracht gezogen werden, in sehr befriedigender Weise. So ist nach Regnault für

	t bei Wasser	t_1 bei Kohlens.
$p = 17 \cdot 11^{at}$ (13007 Mm.)	205·19	—25
26·76 (20340 „)	228·43	—10

woraus sich $t_1 = 0 \cdot 6454\ t - 157 \cdot 43$ bestimmt.

Dies gibt für $p = 100$ oder $t = 315°$ $t_1 = 45 \cdot 87$, was mit dem Regnault'schen Werthe (45) auch bei dieser hohen Pressung noch ziemlich übereinstimmt. Zieht man jedoch die Pressung $p = 1$ in Betracht, wobei $t = 100$ ist, so würde nach der obigen Formel hiefür $t_1 = -92 \cdot 9°$ resultiren, wogegen der Siedepunkt der Kohlensäure nach Berthelot bei —78·2° und nach Pictet bei —80° liegt, demnach hier eine sehr beträchtliche Abweichung zu Tage tritt.

Übrigens können die von Regnault für die Kohlensäure bestimmten Constanten auch nur für höhere Pressungen benützt werden. Denn nach Regnault's Formel könnte der Druck von $p = 1$ bei gar keiner Temperatur der Kohlensäure eintreten, da hiernach bei $t = -104°$ ein Minimum von $p = 2 \cdot 40^{at}$ zum Vorschein kommt und von da ab für noch tiefere Temperaturen p wieder steigt, so z. B. für $t = -150°$ bereits $p = 27$ wird.

Nach alledem ermangeln wir also augenscheinlich noch einer mit den Erfahrungsresultaten genügend übereinstimmenden Relation, welche die Beziehungen zwischen Spannung und Temperatur der Dämpfe in einfacher Weise ausdrücken würde.

Zeuner sagt in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“, dass er sich hauptsächlich der Mühe der Berechnung seiner Tabellen unterzogen habe, „weil ein Vergleich gleichartiger Werthe der Tabellen für verschiedene Dämpfe möglicherweise allein schon auf ganz neue Beziehungen und auf die Entdeckung eines Gesetzes führen könne, welchem alle Dampfarten in gleicher Weise unterworfen sind.“

„Die Auffindung eines solchen Gesetses“, bemerkt Zeuner, „ist überhaupt nur auf zwei Wegen denkbar: entweder dadurch, dass es gelingt, aus der inneren Constitution der Flüssigkeiten und Gasarten das Gesetz der Dampfbildung abzuleiten, oder dadurch, dass man die für verschiedene Dampfarten erhaltenen Versuchs- und Rechnungsresultate sorgfältig untereinander vergleicht.“

Ich habe auf dem letzten Wege eine bei allen Dampfarten in sehr befriedigender Weise zutreffende Beziehung aufgedeckt, welche sich allgemein sehr einfach schreibt:

$$t = a + b\sqrt[4]{p} + \frac{c}{p}.$$

Man sieht, dass hiebei das dritte Glied $\frac{c}{p}$ mit steigender Spannung immer kleiner wird, so dass die Dämpfe, je höher ihre Pressung ist, um so genauer dem höchst einfachen Gesetze $t = a + bp^{0{\cdot}25}$ folgen.

Der Werth von c ist überdies gerade bei der Gruppe von Dämpfen, bei welchen das Dühring'sche Gesetz am wenigsten zutrifft, wie bei Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther etc. verschwindend klein, so dass diese Dämpfe mit weit grösserer Genauigkeit dem Gesetze

$$t = a + bp^{0{\cdot}25},$$

als der von Dühring angegebenen Formel

$$t_1 = a + bt$$

folgen.

Das letzte Glied meiner Formel bildet also gewissermassen nur eine Correctur, deren Bedeutung vielleicht in der Folge noch näher erkannt werden wird. Wie ersichtlich, stellt diese Function $m = \frac{c}{p}$ die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel dar,

deren Asymptoten mit den Coordinatenachsen zusammenfallen, und stimmt also in der Form mit der isothermischen Curve ($pv = \text{Const.}$) überein.

Für Pressungen unter $p = 1$ verlangt zwar obige Relation noch einer besonderen Correctur. Doch glaubt auch Zeuner, dass für so kleine Pressungen auch die Werthe, auf welche die mechanische Wärmetheorie führt, nicht ganz sicher sind, und da ich ebenfalls die Bedürfnisse der Technik vor allem ins Auge zu fassen beabsichtige, so beschränke ich mich nur auf Untersuchung der Beziehungen innerhalb der Grenzen von $p = 1$ bis 10, beziehentlich 1 bis 100^{at}.

Ich bringe nun die von mir für die verschiedenen Dämpfe gefundenen Formeln zur Mittheilung, und füge die darnach für verschiedene Spannungen resultirenden Temperaturen, sowie zum Vergleiche die Temperaturen nach Regnault (bei Kohlensäure auch nach anderen) bei:

Wasserdampf: $t = 97\, p^{0{\cdot}25} + 8 - \frac{5}{p}$ ... I)

		t nach I)	t nach Regnault	Differenz
für $p=$	1	100	100	0
	2	120·8	120·6	+0·2
	3	134	133·9	+0·1
	4	143·9	144	—0·1
	5	152	152·2	—0·2
	6	159	159·2	—0·2
	7	165·1	165·3	—0·2
	8	170·5	170·8	—0·3
	9	175·5	175·8	—0·3
	10	180	180·3	—0·3
	15	198·6	198·8	—0·2
	20	212·9	213	—0·1
	28	230·9	230·9	0
	40	251·8	—	—
	70	288·5	—	—
	100	314·7	—	—

Kohlensäure: $t = 63\, p^{0\cdot25} - 154\cdot5 + \frac{13\cdot5}{p}$ ... II)

	t nach II)	t nach		Differenz
$p =$ 1	−78	−78·2	Berthelot	+0·2
		−80	Pictet	+2
2·08	−72	−70	„	−2
3·90	−62·5	−60	„	−2·5
4·60	−59·3	−59·4	Faraday	+0·1
10·25	−40·5	−40	Pictet	−0·5
17·11	−25·6	−25	Regnault	−0·6
26·76	−10·7	−10	„	−0·7
35·40	− 0·4	0	„	−0·4
46·05	+ 9·9	+10	„	−0·1
58·83	+20·2	+20	„	+0·2
73·84	+30·4	+30	„	+0·4
91·03	+40·2	+40	„	+0·2
100·41	+45	+45	„	0

Quecksilber: $t = 190\cdot5\, p^{0\cdot25} + 175 - \frac{8}{p}$ [1] ... III)

	t nach III)	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	357·5	357·3	+0·2
2	397·4	397·3	+0·1
3	423	423	0
4	442·4	442·5	−0·1
5	458·2	458·3	−0·1
6	471·8	471·9	−0·1
7	483·7	483·7	0
8	494·3	494·3	0
9	504	504	0
10	512·9	512·8	+0·1

[1] Mit Hilfe dieser Formel fand ich in Zeuner's Tabelle (Grundzüge, S. 255) zwei Rechnungsfehler. Die daselbst beim Quecksilber für $p = 9$ und 10 angegebenen Temperaturen von $t = 505\cdot152$ und $513\cdot907$ entsprechen nämlich den Pressungen

$p = 6940$ und 7700 Mm.
statt 6840 „ 7600 „

Alkohol: $t = 90\,p^{0\cdot25} - 8\cdot2 - \frac{3\cdot5}{p}$ ... IV)

	t nach IV)	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	78·3	78·3	0
2	97·1	96·8	+0·3
3	109·1	108·8	+0·3
4	118·2	118	+0·2
5	125·7	125·5	+0·2
6	132	131·9	+0·1
7	137·7	137·6	+0·1
8	142·7	142·6	+0·1
9	147·3	147·3	0
10	151·5	151·5	0

Äther: $t = 108\,p^{0\cdot25} - 72\cdot5$ ... V)

	t nach V)	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	35·5	35	+0·5
2	55·9	55·9	0
3	69·6	69·6	0
4	80·2	80·2	0
5	89	89	0
6	96·5	96·5	0
7	103·1	103·1	0
8	109·1	109	+0·1
9	114·5	114·4	+0·1
10	119·5	119·4	+0·1

Aceton: $t = 112 \cdot 5\, p^{0 \cdot 25} - 56$ ... VI)

	t nach VI)	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	56·5	56·3	+0·2
2	77·7	78	—0·3
3	92	92·3	—0·3
4	103·1	103·3	—0·2
5	112·2	112·3	—0·1
6	120	120·1	—0·1
7	127	127	0
8	133·2	133·2	0
9	138·8	138·8	0
10	144	144	0

Chloroform: $t = 118 \cdot 5\, p^{0 \cdot 25} - 58 \cdot 5$ ... VII)

	t nach VII	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	60	60·2	—0·2
2	82·4	82·6	—0·2
3	97·5	97·5	0
4	109	109	0
5	118·7	118·6	+0·1
6	126·9	126·8	+0·1
7	134·2	134·1	+0·1
8	140·8	140·7	+0·1
9	146·7	146·7	0
10	152·2	152·3	—0·1

Schwefelkohlenstoff: $t = 120\,p^{0\cdot25} - 73\cdot5$ ... VIII)

	t nach VIII	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	46·5	46·3	+0·2
2	69·2	69·3	−0·1
3	84·4	84·4	0
4	96·2	96·2	0
5	105·9	105·9	0
6	114·3	114·2	+0·1
7	121·7	121·6	+0·1
8	128·3	128·3	0
9	134·3	134·3	0
10	139·9	139·9	0

Chlorkohlenstoff: $t = 130\,p^{0\cdot25} - 53\cdot3$ ... IX)

	t nach IX	t nach Regnault	Differenz
$p =$ 1	76·7	76·5	+0·2
2	101·3	101·4	−0·1
3	117·8	117·9	−0·1
4	130·5	130·5	0
5	141·1	141·2	−0·1
6	150·2	150·2	0
7	158·1	158·1	0
8	165·3	—	—
9	171·8	—	—
10	177·8	—	—

Die hier angegebenen Formeln mögen vielleicht hie und da noch Correcturen finden; ihre Grundform dürfte jedoch beibehalten werden, und es ist nicht unmöglich, dass damit ein Schritt weiter zur näheren Erkenntniss der Constitution der Dämpfe angebahnt wird.

Jedenfalls ist es auffallend, dass hier p wie in der von Zeuner für Wasserdampf aufgestellten Zustandsgleichung allgemein mit dem Exponent $\frac{x-1}{x} = \frac{1}{4}$ erscheint, wodurch es an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass der Werth von $x = \frac{4}{3}$, wie beim Wasserdampf, auch bei allen anderen Dämpfen zutrifft, wenn deren Zustandsgleichungen ihre richtige Form finden.

Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaction.

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1883.)

I.

In diesen Berichten Bd. 61, Abth. 2, S. 250—262 (10. März 1870), habe ich eine kurze Abhandlung veröffentlicht, in der ich eine Substanz beschrieb, welcher ich den vorläufigen Namen Alkophyr gab, und welche in intensiver Weise die sogenannten Peptonreaction oder Biuretreaction zeigte. Beide Namen werden bekanntlich promiscue gebraucht, nachdem man fand, dass Verdauungsproducte, die man als Peptone bezeichnete, sich mit Kali und Kupferoxydsalzen in ganz ähnlicher Weise rötheten, wie dies von Biuretlösungen bekannt war.

Sollte Biuret oder ein leicht in Biuret überzuführender Körper an dieser Reaction betheiligt sein, so würde dies in Zusammenhang gebracht werden müssen mit der auffallend rasch eintretenden Vermehrung der Harnstoffausscheidung nach vermehrter Eiweisszufuhr; andererseits müsste es in Zusammenhang gebracht werden mit der von mehreren Seiten gemachten Angabe, dass Zufuhr von Ammoniaksalzen die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffes vermehrt.

Dass nun Biuret als solches in dem von mir dargestellten Alkophyr enthalten sei, war schon nach dem bisher Bekannten nicht zu vermuthen; denn das Biuret wird weder durch Phosphorwolframsäure, noch durch Phosphormolybdänsäure, noch durch Jodquecksilberkalium gefällt. Andererseits habe ich gefunden, dass die Analogien zwischen der Peptonreaction und der Biuretreaction weiter gehen, als man bis jetzt gewusst hat. Wenn ich durch eine mittelst Kali und Kupferoxyd roth gefärbte Biuretlösung anhaltend Kohlensäure leitete, so wurde die Flüssigkeit lasurblau und jede Spur von Röthlich war verschwunden; durch

Ätzkali aber liess sich die rothe Farbe wieder herstellen. Ganz ebenso verhielt sich eine Alkophyrlösung. Es ist ferner bekannt, dass man Biuret in concentrirter Schwefelsäure auflösen kann und wieder daraus gewinnen; ohne dass es in seinen Eigenschaften verändert ist. Ich habe nun auch Alkophyr in kalter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und eine Substanz aus der Lösung wieder gewonnen, die sich mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd noch ebenso röthete wie Alkophyr und wie Biuret.

Es schien nun nicht unwahrscheinlich, dass im Alkophyr ein Atomcomplex enthalten sei, der die besagte Reaction bedingt, und dass dieser identisch sei, mit dem Atomcomplexe, der die wahre Biuretreaction hervorruft. Heutzutage zweifelt Niemand mehr daran, dass die Tyrosinreactionen des Eiweisses von einem aromatischen Atomcomplexe herrühren, der auch im Tyrosin enthalten ist und der nach O. Nasse's Beobachtungen über die Verbreitung jener Reactionen in allen einfach hydroxylirten aromatischen Verbindungen vorausgesetzt werden muss.[1] So konnte es nicht unmöglich scheinen, Alkophyr oder einen Bestandtheil desselben in Biuret überzuführen und dadurch einen Zusammenhang zwischen der wahren und der sogenannten Biuretreaction nachzuweisen.

Meine Versuche in dieser Richtung haben aber bis jetzt nur negative Resultate ergeben. Ich habe weder Biuret in Substanz erhalten, noch auch eine charakteristische, eine wahre Biuretreaction.

Die gewöhnliche Art die Biuretreaction anzustellen, besteht bekanntlich darin, dass man die Biuretlösung mit Kali versetzt und eine geringe Menge Kupferoxydlösung hinzufügt, dann erscheint die rothe Färbung. Diese Reaction gibt das Alkophyr in derselben Weise.

Man kann aber die Biuretreaction in einer anderen Gestalt anstellen, in der sie in ihrer Eigenart viel deutlicher hervortritt, indem man die schön roth gefärbte Kupferverbindung, auf welcher sie beruht, zur Krystallisation bringt. Man fällt Kupfervitriollösung mittelst Kalilösung und wäscht das gefällte Kupferhydroxyd aus. Dann bringt man etwas davon noch feucht auf einen Objectträger, fügt einige Krystalle von Biuret hinzu, bedeckt

[1] Vergl. auch L. v. Barth. d. B. 52, Abt. 2, S. 162.

es mit einem Deckglase und füllt den noch übrigen Raum unter dem letzteren mit einem Tropfen Kalilösung aus. Das Biuret löst sich in der Kalilauge auf, und da, wo diese Lösung mit dem Kupferhydroxyd in Berührung ist, löst sie auch dieses, und zwar mit der bekannten rothen Farbe auf.

Wenn man nun ein solches Präparat tagelang liegen lässt, so wittern am Rande rothe Krystalle aus; sie sind theils zu Büscheln vereinigt, theils liegen sie unregelmässig durcheinander. Von diesen gehen ähnliche rothe Krystalle aus, die sich in dem Raum zwischen Deckglas und Objectträger erstrecken. Diese sind besser ausgebildet, meist schienenförmig, mit Endflächen, welche mit den beiden Langseiten ungleiche Winkel bilden. Ich fand an solchen, die mir horizontal zu liegen schienen und sich also allein für Messungen eigneten, für den spitzen Winkel Werthe zwischen 79° und 80°, beziehungsweise für die stumpfen Werthe zwischen 101° und 100°. Diese Krystalle zeigen einen auffallenden Pleurodichroismus. Sie sind nur schön roth, wenn man sie von der Fläche sieht. Sind sie um 90° gewendet, so zeigen sie eine blasse gelbgrünliche Färbung. Ist Biuret im Ueberschuss vorhanden, so dass auch dieses herauskrystallisirt, so erscheinen sie in ihrer gewöhnlichen Farbe neben den farblosen Krystallen des Biuret, und zwar häufig so, dass sie denselben aufgewachsen sind. Alle diese Erscheinungen sind so charakteristisch, dass man nicht wohl etwas Anderes damit verwechseln kann.

Ich habe diese Krystalle später noch in einer anderen Weise dargestellt, die mir empfehlenswerther zu sein scheint. Ich versetzte eine Kalilösung mit wenig Glycerin und fügte dann nur so viel von einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat hinzu, dass ich eine tiefblaue Flüssigkeit aber keinen Niederschlag erhielt. In dieser Flüssigkeit löste sich Biuret mit schön rother Farbe und beim langsamen Verdunsten schieden sich unter dem Deckglase die erwähnten rothen Krystalle aus.

Es ist mir bisher nicht gelungen, aus dem Alkophyr ein Product zu erhalten, welches mir solche Krystalle gegeben hätte. Wenn nun auch meine Versuche in dieser Richtung vorläufig resultatlos geblieben sind, so habe ich doch einige anderweitige Beobachtungen gemacht, welche ich hier mittheilen will, damit sie zur Kenntniss Derjenigen kommen, welche sich mit der

chemischen und der physiologischen Untersuchung der Producte der Pepsinverdauung beschäftigen.

II.

Das Rohmaterial zu meinen Versuchen verschaffte ich mir in folgender Weise. Es wurde eine Verdauungsflüssigkeit angefertigt, bei der nur Phosphorsäure, keine Chlorwasserstoffsäure, zur Anwendung kam, und in dieser wurde gut mit Wasser ausgewaschenes Blutfibrin verdaut. Selbstverständlich wurde bei allen Versuchen nur Verdauungsflüssigkeit angewendet, welche selbst die Biuretreaction nicht gab. Die Chlorwasserstoffsäure wurde vermieden, wegen der Löslichkeit der Chloride in Weingeist. Die Verdauung wurde so lange fortgesetzt bis keine Zunahme in der Intensität der sogenannten Biuretreaction mehr bemerkt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und mit kohlensaurem Kalk abgedampft. Der letztere war erhalten durch Fällen von Chlorkalciumlösung mit kohlensaurem Natron und war vollständig ausgewaschen. Der Abdampfungsrückstand wurde mit Weingeist ausgezogen, filtrirt und vom Filtrate der Alkohol wieder abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte war noch flüssig, wurde in eine flache Abrauchschale ausgeleert und auf dem Wasserbade zu Trockene gebracht.

Hier wie überall bei dieser Arbeit bediente ich mich, wenn im Texte nichts Anderes bemerkt ist, eines Weingeistes, der mit dem österreichischen Alkoholometer untersucht zwischen 94 und 95 Volumprocent zeigte.[1] Dieses Alkoholometer bezieht seine

[1] Ein solcher Weingeist ist keineswegs der stärkste, in dem sich das Alkophyr noch löst. Ich habe mich davon in folgender Weise überzeugen können. Ich hatte einmal Alkophyr mittelst Ätzbaryt vom Phosphorwolframniederschlage abgeschieden und filtrirt. Der Filterrückstand wurde nicht ausgewaschen, sondern Wochenlang mit dem Filter an der Luft erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Wärme getrocknet. Schliesslich leerte ich das Pulver in einen dickrandigen Glaskolben und auch das zerschnittene Filtrum, dann trocknete ich noch im Luftbade, anfangs bei 100° dann bei 110° C. Der Kolben wurde verkorkt, rasch ausgekühlt, und nachdem dies geschehen war unter den Vorstoss eines Kühlers gestellt, der eben über gebrannten Kalk destillirten Alkokol condensirte. Nachdem sich der Kolben hinreichend gefüllt hatte, wurde er luftdicht verkorkt und mit einer Platte von Naturkautschuck verbunden. Nach drei Tagen, während ich den Inhalt des Kolbens öfter bewegt hatte, wurde filtrirt, ein Theil des

Angaben auf Alkohol von 0·7951 spec. Gewicht bei 12° R. Ich will auch in dem Folgenden den Namen Alkophyr für einen in starkem Weingeiste löslichen, die Biuretreaction gebenden Körper beibehalten, rechne aber ebensowenig wie früher darauf, reine Substanz in Händen gehabt zu haben; denn die Fällungen mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure oder Jodqueck-silberkalium können ebensowenig zur Darstellung, als zur Charakteristik einer solchen dienen, da sie so zahlreiche Körper von ganz verschiedener chemischer Beschaffenheit niederschlagen.

Indem ich die bei verschiedenen Versuchen das Alkophyr weiter zu reinigen erhaltenen Producte stets mit Kali und Bleiglätte auf ihren Gehalt an durch Blei direct nachweisbaren Schwefel probirte, fiel es mir auf, dass das Resultat sehr verschieden ausfiel, und in einem Falle so unbedeutend, dass ich vermuthen musste, es sei aus den Verdauungsproducten ein Körper zu erhalten, der mit Bleiglätte und Kali kein Schwefelblei gibt und doch die Biuretreaction zeigt.

Einen solchen Körper habe ich in der That auf folgendem Wege gewonnen:

Ich löste rohes Alkophyr, wie ich es auf die oben erwähnte Weise erhalten hatte, in Wasser auf und fällte mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Platinchlorid in Wasser in grösseren Intervallen so lange aus, als noch etwas niedergeschlagen wurde.

Filtrats abgedampft, der andere in einem Kolben luftdicht verschlossen. Der nur geringe Abdampfungsrückstand gab die Alkophyrreaction. Ich dachte nun es könne etwa eine Barytverbindung vorhanden gewesen sein, welche sich in Alkohol leichter löste als das Alkophyr selbst, aber das war nicht der Fall, wenigstens war es nicht die Ursache des erhaltenen Resultates. Von dem in einem Kolben verschlossenen Reste des Filtrats nahm ich eine Portion und versetzte sie mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure; dann goss ich davon in Pausen kleine Quantitäten in den Kolben zurück bis ein herausgenommener Tropfen auf feuchtes Lakmuspapier geworfen einen entschieden rothen Fleck hervorbrachte; aber es entstand keinerlei Fällung oder Trübung, auch nicht vorübergehend.

Nun wurde der Weingeist auf seinen Gehalt untersucht, der im weiteren Verlaufe der Destilation gewonnen und in derselben Weise aufbewahrt war, der also sicher nicht stärker sein konnte als der, welcher hier zur Alkophyrextraction gedient hatte. Er zeigte am österreichischen Alkoholometer nahezu 99 Volumprocent an, etwa 98·8.

Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte wurde filtrirt. In das Filtrat wurde ein Bleistab gestellt, der so lange darin stehen blieb, bis alles Platin reducirt war. Es wurde von neuem filtrirt. Das Filtrat wurde mit viel Alkohol versetzt, wobei sich eine Bleiverbindung ausschied. Von dieser wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun mit basisch essigsaurem Blei vollständig ausgefällt und vom Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Ammoniak noch wieder einen Niederschlag, der aber wenig voluminös war. Auch von diesem wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure entbleiet. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rest zur Trockne eingedampft. Schon der so erhaltene Rückstand verhielt sich beim Kochen mit Bleiglätte und Kali vollkommen negativ. Es bildete sich auch nicht die geringste Spur von Schwefelblei. Dass keine künstliche Entschwefelung stattgefunden hatte war gewiss; denn die bleihaltige ammoniakalische Flüssigkeit war auch in dicken Schichten wasserhell geblieben und die Bleiniederschläge waren vollkommen weiss. Der Körper wurde noch weiter gereinigt. Er wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, dann der ausgewaschene Niederschlag mit Ätzbaryt zersetzt, und zwar hier wie anderswo bei dieser Arbeit in gewöhnlicher Zimmertemperatur. Es wurde filtrirt, das Barium mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Der so erhaltene Rückstand war anscheinend wenig hygroskopisch. Nachdem er in dünner Schicht mehr als 24 Stunden in der Abrauchschale nur mit einer Glasplatte bedeckt gestanden hatte, zeigte er sich so hart und spröde, dass beim Aussprengen mit einem scharfen Meissel die Splitter weit umherflogen. Er gab, in Wasser gelöst, eine sehr intensive Biuretreaction, liess bei Zusatz von mehr Kupferlösung den Überschuss an Kupferhydroxyd ungelöst, und seine Farbe ging nicht von Purpur in Violett über.

Nach Schmelzen mit Salpeter und Kali konnte ein Schwefelgehalt mittelst salpetersaurem Baryt nachgewiesen werden, und auch die Untersuchung mittelst Natrium und Nitroprussidnatrium gab ein positives Resultat. Ein Alkophyr mit ähnlichen aber nicht ganz gleichen Eigenschaften habe ich auch noch auf anderem

Wege erhalten. Ich kochte eine Portion des erwähnten mit Kalkcarbonat abgedampften Verdauungsgemisches, die schon einmal mit kaltem Weingeist ausgezogen war, mit Weingeist aus und liess den abfiltrirten Weingeist erkalten. Von dem, was sich beim Erkalten ausgeschieden hatte, filtrirte ich ab und fällte das Filtrat mit einer weingeistigen Bleilösung, die ich erhalten hatte durch Digeriren von Bleizucker mit Weingeist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Von dem Bleiniederschlage wurde abfiltrirt und das Filtrat nochmals mit derselben weingeistigen Bleilösung gefällt, nachdem ich in dieselbe vorher trockenes Ammoniakgas geleitet hatte, das aus Salmiak und Ätzkalk bereitet und über Ätzkalk getrocknet war.

Von dem jetzt entstehenden Niederschlage wurde, nachdem ebenso wie das erste Mal vollständig ausgefällt war und sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hatte, abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure entbleiet, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, nochmals filtrirt und vom Filtrate der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde, nachdem in der Abrauchschale der Rest des Alkohols verjagt war, mit Wasser versetzt, filtrirt, mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Ätzbaryt zersetzt, filtrirt und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Dann wurde vom Bariumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft.

Auch dieses Alkophyr war frei von sogenannten bleischwärzendem Schwefel, enthielt aber noch solchen, der durch Schmelzen mit Salpeter und Kali und der mittelst Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden konnte.

Auch dieses Alkophyr gab nur Purpurfarbe bei der Biuretreaction als schon trotz vielfachen Umschüttelns sich blaue Flocken von Kupferhydroxyd zu Boden senkten. Wenn ich aber grosse Mengen von Kupfersulfat hinzugesetzt hatte, so dass ein reichlicher Niederschlag von Kupferhydroxyd den unteren Theil des Reagirglases füllte, so blieb die darüberstehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln violett. Ich weiss nicht, ob dies davon herrührte, dass das Kupfer eine neue Verbindung einging, oder davon, dass unsichtbar kleine Theile von Kupferhydroxyd suspendirt blieben, doch ist mir Letzteres nicht wahrschein-

lich, da sich das Kupferhydroxyd sehr vollständig abzusetzen pflegt.

Ich weiss auch nicht ob das mit Platinchlorid ausgefällte Alkophyr sich ebenso verhält, denn ich habe den Versuch mit demselben nicht in dieser Weise angestellt und beide Präparate erwiesen sich als nicht identisch. Die wässerige Lösung des zuletzt erhaltenen wurde noch durch Platinchlorid gefällt. Anfangs löste sich zwar der Niederschlag wieder auf, bei Zusatz von mehr Platinchlorid aber wurde er bleibend. Ich kann desshalb das Umgehen der Ausfällung mit Platinchlorid bei der Reinigung des Alkophyrs nicht empfehlen, obgleich auch ohne dieselbe ein Product erhalten werden kann, welches frei ist von bleischwärzendem Schwefel.

Immerhin bleibt bei dem Mangel sonstiger Hilfsmittel das Verhalten einer Alkophyrlösung gegen Kupferoxyd und Kali werthvoll für die Beurtheilung ihrer Reinheit. Alkophyrlösungen die mit Kali versetzt, beim successiven Hinzufügen einer verdünnten Kupfersulfatlösung nicht nur von Roth in Purpur, sondern auch von Purpur in Violett übergehen, sind immer unrein; denn es gibt, wie wir gleich sehen werden, Alkophyrlösungen, welche diesen Übergang nicht zeigen, sondern noch vor demselben jeden Überschuss von Kupferhydroxyd ungelöst ausscheiden. Da es sich hier um Farbenunterschiede handelt, so will ich den Namen Purpur strenger begrenzen. Unter Purpur verstehe ich eine Farbe, die nicht im Spectrum vorkommt, die spectral nur erzeugt werden kann, wenn man zwei Spectra in der Art zur theilweisen Deckung bringt, dass das rothe Ende des einen über das violette des anderen fällt. Auch hat man wohl auf die Farbe des Hintergrundes zu achten, auf den man durch die Lösung sieht. Zweckmässig stützt man das Reagirglas auf ein weisses Papier, und betrachtet die Färbung, welche auf dem Papier durch das durch die Lösung einfallende Licht entsteht. Leider kann man nicht sagen, dass eine Alkophyrlösung, die bei dieser Probe ein entsprechendes Verhalten zeigt, rein sei. Aus einer weit vorgerückten Eiweissverdauung fällte ich den grösseren Theil des Fällbaren mit Phosphorwolframsäure, filtrirte und fällte den Rest. Diesen zweiten Niederschlag zersetzte ich mit Ätzbaryt, fällte den überschüssigen Baryt mit schwefelsaurem Natron,

filtrirte und machte mit einer Probe des Filtrats die Biuretreaction. Ich fügte so viel Kupferlösung hinzu, dass ein etwa 2 Centimeter hoher Niederschlag am Boden lag, und doch blieb die Flüssigkeit trotz allen Schüttelns purpurfarben, das heisst röther als das spectrale Violett, wenn sie auch mehr zum Violett neigte als bei geringerem Kupferzusatz. Sie war nicht reine Alkophyrlösung, denn sie war nicht frei von bleischwärzendem Schwefel und wurde, abgedampft und in Weingeist wieder gelöst, von der weingeistigen ammoniakalischen Bleilösung noch gefällt. Ihr gutes Verhalten bei der Biuretreaction rührte wahrscheinlich davon her, dass jedes Abdampfen vermieden war. Bei der vorerwähnten sorgfältiger gereinigten Alkophyrlösung waren zwar die violettfärbenden Verdauungsproducte weggeschafft, aber es konnten beim Abdampfen neue violett oder blau färbende Substanzen entstanden sein.

Die Flüssigkeiten, welche durch Zersetzung der bei der Reinigung erhaltenen beiden Bleiniederschläge gewonnen waren, wurden gleichfalls untersucht. Bei beiden liess sich die Farbe, die bei Zusatz von Kali und Kupfersulfat entstand, in tiefes Violett überführen, noch ehe ein ungelöster Rest von Kupferhydroxyd blieb. Dies war auch noch der Fall nachdem die Flüssigkeiten durch Phosphorwolframsäure gefällt und die Niederschläge mittelst Ätzbaryt wieder zersetzt waren. Die vom ersten Bleiniederschlage gewonnene Flüssigkeit ward, wenn sie mit Essigsäure angesäuert wurde, noch durch Blutlaugensalz getrübt, die vom zweiten Bleiniederschlage gewonnene aber nicht. Der oder die aus letzterer durch Phosphorwolframsäure gefällten Körper mussten also zu den sogenannten Peptonen gerechnet werden, und doch verhielt sich wenigstens einer unter ihnen bei der Biuretreaction wesentlich anders als das Alkophyr, wie aus dem Gesagten hervorgeht.

Wenn ich hier und anderswo von sogenannten Peptonen rede, so geschieht dies desshalb, weil nicht alle Autoren mit diesem Namen eine und dasselbe bezeichnet haben. Die Berechtigung des Ausdrucks als einer Bezeichnung für Verdauungsproducte, die gewisse Eigenschaften der Eiweisskörper verloren haben, andere noch besitzen, will ich damit nicht anfechten.

Der in Rede stehende Niederschlag enthielt auch noch bleischwärzenden Schwefel, aber nur in geringer Menge. Das aus

der mit essigsaurem Blei und Ammoniak ausgefällten weingeistigen Lösung erhaltene Alkophyr aber gar keinen. Überhaupt schwefelfrei war es, wie ich schon erwähnt habe, nicht; denn sowohl mittelst Nitroprussidnatrium als auch durch Schmelzen mit Salpeter und Kali konnte ich Schwefel nachweisen. Für letzteres Verfahren hatte ich eine Portion Alkophyr in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak abgedampft, dann wieder gelöst, filtrirt und endlich wieder zur Trockenheit gebracht. Es geschah dies um die Substanz vollständig barytfrei zu machen. Durch blosses Einleiten von Kohlensäure gelingt dies nicht.

Eine andere Probe desselben Alkophyrs löste ich in Wasser, dem ich Chlorwasserstoffsäure und einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt zusetzte, kochte sie damit auf und erhielt sie dann im Wasserbade noch durch fast drei Stunden bei 100°. Die Flüssigkeit wurde sehr dunkel, fast schwärzlich und zeigte sich beim Verdünnen tief violett in derselben Tinte, die man erhält, wenn man Eiweisskörper mit starker Salzsäure behandelt, aber ein Niederschlag setzte sich nicht ab, weder ein solcher von schwefelsaurem Baryt, noch ein anderer. Mit Kali übersättigt entfärbte sich die Flüssigkeit, und als ich Kupferlösung hinzufügte, wurde sie purpurviolett, bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat aber indigoblau. Es war also hier eine neue Substanz entstanden, welche Kupferhydroxyd mit blauer Farbe auflöste. Diese Substanz konnte nicht Ammoniak sein, denn Nesslerisches Reagens wies nur geringe Spuren desselben nach.

Eine andere Probe versetzte ich mit Salpetersäure und einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt. Als diese gekocht wurde, liess sie anfangs ein lichtes, dann schön goldgelbes Sediment fallen. Die darüberstehende Flüssigkeit war gelb. Als ich eine Probe derselben mit Kali übersättigte ward sie tief orange, entsprechend der sogenannten Xanthoproteinreaction. Als ich nun noch Kupferlösung hinzufügte, löste sich das gebildete Hydroxyd nicht und es entstand keine rothe Farbe.

Die leichte Zerstörbarkeit der Alkophyrreaction durch Salpetersäure ist bemerkenswerth, weil dieselbe sonst eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit zeigt. Sie wird zwar durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört, widersteht aber, wie wir gesehen

haben, bis zu einem gewissen Grade der kalten concentrirten Schwefelsäure. (S. 2).

Eine wässerige Lösung von noch nicht gereinigtem Alkophyr habe ich 15 Minuten lang mit viel Ätzbaryt gekocht und doch nachher noch die Biuretreaction erhalten. Eine andere Portion derselben wässerigen Lösung habe ich mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure versetzt, aufgekocht und durch fünf Minuten im schwachen Sieden erhalten. Als ich die Säure durch Hineinwerfen von Stücken von Natriumcarbonat getilgt hatte und Ätzkali und Kupfersulfat hinzufügte, trat die Reaction noch ein.

So lange man keine verlässlicheren Mittel zur Reindarstellung des Alkophyrs hat als jetzt, wird es kaum an der Zeit sein, dasselbe einer Elementaranalyse zu unterwerfen. Sollte aber Jemand eine solche anstellen wollen, so wird er sich immer von zwei Dingen überzeugen müssen, von dem entsprechenden Verhalten bei der Biuretreaction (Siehe Seite 8) und davon, dass seine Substanz keinen bleischwärzenden Schwefel mehr enthält, ohne dass sie vorher künstlich entschwefelt worden wäre. In letzterer Beziehung darf man sich nicht damit begnügen, dass die Flüssigkeit sich beim Kochen mit Kali und Bleiglätte nicht rauchig trübt, man muss die Probe erkalten lassen und sich überzeugen, dass sich dann um die am Boden des Reagirglases liegende rothe Bleiglätte kein grauer oder brauner, sondern ein rein weisser oder gelblich weisser Hof bildet, oder gar keiner. Mit Bezug auf die Rothfärbung durch Rohrzucker und Schwefelsäure finde ich in meiner Publication vom 10. März 1870 folgende Angabe: „Was diese letzte Reaction anlangt, so habe ich zwar in einigen Fällen ein positives Resultat erhalten, obgleich Blutlaugensalz kein Eiweiss mehr anzeigte; aber in anderen Fällen erhielt ich ein entschieden negatives Resultat, und auch in denen, in welchen die Färbung eintrat, war sie viel weniger intensiv als man sie mit Eiweisskörpern erhält. Ich muss desshalb annehmen, dass sie von einer Verunreinigung mit einer den Eiweisskörpern noch näher stehenden Verbindung herrührte, welche abzuscheiden ich vorläufig kein Mittel besass."

Die jetzt von mir darauf untersuchten Alkophyrproben gaben die Reaction sämmtlich, darunter auch eine, die völlig frei war

von bleischwärzendem Schwefel. Das behufs der Reindarstellung mit Platinchlorid ausgefällte Alkophyr habe ich auf diese Reaction nicht geprüft, indem ich damals andere Zwecke mit demselben verfolgte und später kein Material mehr hatte.

Die Eiweissreaction von Adamkiewicz mittelst Eisessig und Schwefelsäure habe ich mit mehreren Proben von Alkophyr angestellt und sie immer erhalten. Die Fluorescenz war immer sehr schön; aber als Farbe des durchfallenden Lichtes erhielt ich meist nur Hochgelb und Orange, einmal Roth, während mir natives Hühnereiweiss bei gleicher Behandlung eine schöne Purpurfarbe gab. Ich kann aber hieran keinerlei Folgerung knüpfen, da Adamkiewicz nachgewiesen hat, dass nicht nur die Art des Eiweisskörpers, sondern auch die relative Menge der Zusätze auf die Farbe von bestimmendem Einfluss ist. (Farbenreactionen des Albumin im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie Bd. III. (1875) S. 412.)

III.

Zu den bisher noch nicht bekannten Eigenschaften des Alkophyrs gehört seine Löslichkeit in käuflichem, weingeisthaltigem Amylalkohol.

Wenn man trockenes Alkophyr mit käuflichem Amylalkohol erwärmt, so nimmt derselbe davon nur sehr wenig auf; viel grössere Mengen aber lassen sich in den Amylalkohol hineinbringen, wenn man eine kalte concentrirte weingeistige Lösung von Alkophyr mit dem gleichen Volum Amylalkohol versetzt, so lange im Schwefelsäurebade erhitzt bis der Siedepunkt auf 108° C. hinaufgegangen ist und dann erkalten lässt. Der grösste Theil des Alkophyrs scheidet sich in Krusten aus, die aus lauter kleinen, grösstentheils mit einander verschmolzenen, nicht doppelbrechenden Kugeln bestehen; ein nicht unbeträchtlicher Rest aber bleibt im Amylalkohol zurück. Er kann mittelst Wasser aus demselben ausgeschüttelt werden und bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine bernsteingelbe, durchsichtige, firnissartige Masse zurück. Handelt es sich nur darum den Alkophyrgehalt des Amylalkohols nachzuweisen, so setzt man zu einer Probe in einer Eprouvette etwas verdünnte Kalilösung und einige Tropfen

einer sehr verdünnten Lösung von Kupfersulfat. Beim Umschütteln tritt die Reaction sofort ein.

IV.

Ich will demnächst aufmerksam machen auf die Schwierigkeiten, welche der scharfen Trennung der sogenannten Peptonreaction und der unter gleichen Bedingungen eintretenden Eiweissreaction entgegenstehen. Man kann sich, wie dies auch schon von anderer Seite bemerkt worden ist, nicht damit begnügen zu sagen: Eiweisslösungen färben sich mit Kali und Kupferoxydlösung violett, Peptonlösungen aber roth. Die Farbe hängt, wie wir gesehen haben, in hohem Grade ab von der Menge von Kupferlösung, welche man hinzusetzt, indem die Farbe durch weiteren Zusatz der letzteren mehr in Violett übergeht. Möglichst gereinigtes Alkophyr färbt sich allerdings auch bei Zusatz von mehr Kupfer nicht violett, sondern nur purpurfarben, indem weiterer Zusatz von Kupfersulfat nur einen ungelöst bleibenden Niederschlag von Kupferhydroxyd hervorruft. Aber Verunreinigungen können hierin überaus leicht eine Änderung hervorbringen. Es ist bekannt, dass es eine sehr grosse Menge von Substanzen gibt, welche das Kupferhydroxyd mit blauer Farbe lösen, nnd die Anwesenheit einer solchen kann bei Zusatz von mehr Kupfer die Farbe in Violett, ja selbst in Blau überführen.

Ein nahe liegendes Beispiel hiefür ist das Ammoniak. Man füge zu einer Alkophyrlösung Kali und Kupfersulfat, aber von letzterem so wenig, dass kein ungelöster Niederschlag bleibt. Dann setze man Ammoniak hinzu; es ändert sich dadurch die Farbe nicht. Fügt man dann aber wiederum Kupfersulfat in kleinen Portionen hinzu, so geht die Farbe in Violett über und kann sogar, wenn die hinreichende Menge von Ammoniak vorhanden ist, in Blau übergeführt werden.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt des Ammoniaks Glycerin oder Rohrzucker oder weinsaures Kali-Natron anwendet. Das Gleiche muss bei allen Körpern eintreten, die Kupferhydroxyd mit blauer Farbe auflösen, nur könnte es geschehen, dass sie die Biuretreaction von vornherein stören. Dies würde nämlich dann der Fall sein, wenn sie stärkere Verwandtschaft zum Kupfer hätten, als das aufzusuchende oder quantitativ zu bestimmende Pepton.

Andererseits kann man aber auch von Eiweisskörpern, die entschieden nicht Peptone sind, eine rothe Reaction bekommen. Natives Eiweiss färbt sich in seinen Lösungen mit Kali und Kupfersulfat violett; wenn man aber von letzterem sehr wenig hinzusetzt, so bemerkt man von diesem Violett nichts, sondern nur eine sehr blasse röthliche Färbung. Hat man diese in einer grösseren Menge von Eiweisslösung hervorgebracht und giesst dieselbe in ein hinreichend grosses Gefäss mit parallelen Wänden, so dass man durch eine hinreichend dicke Schicht hindurchsieht; so wird die Farbe dadurch nicht violett, sondern sie bleibt purpurroth und ist nun tief und gesättigt wie die, welche man vom Alkophyr erhält. Wenig Kupferlösung also färbt das gewöhnliche Eiweiss roth, erst mehr Kupferlösung färbt es violett.

Dieser Versuch ist noch mit einer Quelle der Täuschung behaftet, wenn auch in unserem Falle, wie wir sehen werden, das Resultat nicht aus derselben zu erklären ist. Eiweiss, dem man Kali hinzugefügt hat, gibt mehr oder weniger gelbliche Lösungen, die also an und für sich den blauen und violetten Theil des Spectrums stärker absorbiren, und bei der Beobachtung durch dicke Schichten kann schon dies dazu beitragen die Farbe mehr roth, weniger violett erscheinen zu lassen. Auch erwies sich die Farbe nicht haltbar, denn das sich bildende Schwefelkalium verwandelte das Kupfer in Schwefelkupfer.

Ich löste desshalb eine grössere Menge nativen Eiweisses in verdünnter Kalilauge und liess die Lösung mehrere Wochen lang unter häufigem Umrühren an der Luft stehen. Dann fällte ich mit Salzsäure und löste den von der Flüssigkeit getrennten und ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Kalilauge. Ich erhielt nun eine farblose Flüssigkeit und auch diese gab bei vorsichtigem Kupferzusatz eine purpurrothe, keine violette Farbe. Indessen hatte die Substanz doch noch unoxydirten Schwefel enthalten und nach längerem, tagelangem Stehen färbte sich der unterste Theil der Flüssigkeit bräunlichgelb. Beim Umrühren ging in Folge davon die Färbung noch mehr in Roth über und man konnte nun noch etwas Kupferlösung hinzusetzen ohne sie in Violett überzuführen. Sie wurde gesättigter, aber sie blieb purpurroth.

Wir haben hier wieder ein Beispiel, dass Absorption im stärker brechbaren Theile des Spectrums die Reaction der des Alkophyrs ähnlicher macht. Die Färbung der Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Kali ist also ein Factor, mit dem man beim Anstellen der Reaction zu rechnen hat, nicht minder sind es die Veränderungen, welche im Laufe der Zeit durch die zugesetzten Reagentien hervorgebracht werden können.

Man muss mit diesen Factoren um so sorgfältiger rechnen, als der Uebergang der Färbung ins Violette zur Grenzreaction beim Titriren gemacht wird. Ohne Musterscala ist diese Grenze an und für sich schwer zu treffen, da der Übergang von Roth durch Purpur in Violett ein continuirlicher ist. Aber auch, wenn eine Musterscala zu Gebote steht, kann die Eigenfarbe der Flüssigkeit eine beträchtliche Verschiebung, einen beträchtlichen Fehler verursachen.

Man sieht aus dem bisher Gesagten, mit welchen Schwierigkeiten man bei den colorimetrischen Peptonbestimmungen zu kämpfen hat, wenn zugleich Eiweisskörper vorhanden sind oder vorhanden sein können. Diese Unsicherheit wird aber nicht allein durch Eiweiss hervorgebracht, sondern auch durch Leim. Leim verhält sich darin dem Eiweiss ganz ähnlich, dass die Farbe bei Zusatz von sehr wenig Kupferlösung wenig gesättigtes Purpurroth ist und dass sie bei Zusatz von mehr Kupferlösung gesättigter wird und dabei in Violett übergeht.

Alle diese Dinge können berücksichtigt werden und sind berücksichtigt worden, denn man hat ja mit aller Sorgfalt gesucht das Eiweiss zu entfernen, beziehungsweise die oder den Körper, welche man nach den gangbaren Kennzeichen als Peptone bezeichnete, zu isoliren; aber in Beziehung auf eine Schwierigkeit, welche der quantitativen Bestimmung auf dem erwähnten colorimetrischen Wege entgegensteht, weiss ich keinen Rath.

Jene Bestimmung setzt voraus, dass wir wissen, dass nur eine einzige Substanz in der Flüssigkeit, diejenige eben, welche wir bestimmen wollen, das Kupfer unter Bildung der rothen Verbindung aufnimmt, sie setzt voraus, dass nicht etwa mehrere verschiedene Substanzen vorhanden sind, welche das Kupfer unter Bildung von rothen Verbindungen mit verschiedenen Äquivalenten auf-

nehmen. Darüber haben wir aber, wie wir später sehen werden, keine sichere Kenntniss, ja wir haben sogar Grund daran zu zweifeln.

Um die Kupferreaction des Eiweisses und die der Verdauungsproducte bei gleichen Kupfermengen zu vergleichen stellte ich folgenden Versuch an:

Ich säuerte von zwei Portionen Eiweisslösung die eine mit Phosphorsäure, die andere mit Chlorwasserstoffsäure an und theilte jede in zwei Hälften, deren eine ich mit einer abgemessenen Menge von Chlorwasserstoffsäure von 1 pro mille, die andere mit der gleichen Menge von Verdauungsflüssigkeit versetzte. Die Verdauungsflüssigkeit war selbstverständlich vorher geprüft worden und gab mit Kali und Kupfersulfat keine Reaction. Nach 24 Stunden mass ich von den vier Portionen in vier vierkantige Fläschchen von gleichem Kaliber gleiche Mengen hinein, versetzte sie mit gleichen Mengen Kalilösung und dann mit gleichen Mengen Kupferlösung, die ich aber in mehreren Portionen hinzufügte, so dass alle vier erst eine gleiche sehr geringe erhielten, dann eine grössere, dann eine noch grössere. Die beiden Portionen, welche Verdauungsflüssigkeit erhalten hatten, waren sehr deutlich mehr roth, die, welche nur verdünnte Chlorwasserstoffsäure erhalten hatten, sehr deutlich mehr violett, und zwar zeigte sich der Unterschied schon bei verhältnissmässig geringen Zusätzen von Kupferlösung. Ich muss bemerken, dass früher als ich eine schön rothe Lösung aus blossem Eiweiss erhalten hatte, die Schicht, durch welche gesehen wurde, mehr als zehnmal dicker war, als bei diesen Versuchen, so dass also eine relativ viel geringere Menge von Kupferlösung genügte um eine deutlich erkennbare Farbe hervorzubringen. Nach abermals 24 Stunden wiederholte ich den Versuch mit dem Reste der vier Flüssigkeiten und erhielt dasselbe Resultat.

Die Helligkeit, das heisst die Menge des durchgehenden Lichtes nach dem Auge beurtheilt, war bei allen vier Flüssigkeiten nur wenig verschieden; die beiden rothen erschienen gegen eine helle Wolke gehalten etwas heller als die beiden violetten. Im lichtschwachen Spectrum mittels des Spectroskops untersucht, zeigten beide Flüssigkeiten das Grün ziemlich gleich hell, aber die rothe zeigte das Roth heller, die violette das Violettblau. Bei

einem zweiten ähnlichen Versuche erhielt ich dieselben Resultate wie bei diesem. Ich hatte mir inzwischen eine Einrichtung gemacht, um gleich dicke Flüssigkeitsschichten mittelst des Dove'schen Photometers auf ihre Helligkeit zu prüfen. Letztere war bei den beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten nahezu gleich. Ein kleiner Unterschied mochte auch hier zu Gunsten der rothen vorhanden sein, aber er war so gering, dass er sicher nicht unabhängig war von den täglichen und stündlichen Veränderungen des Himmelslichtes. Die Untersuchung im lichtschwachen Spectrum gab dasselbe Resultat, wie beim ersten Versuche.

Diese Beobachtungen gestatten uns den Zusammenhang der sogenannten Peptonreaction mit der unter gleichen Bedingungen eintretenden Eiweissreaction etwas näher zu erörtern.

Die letztere muss so hervorgebracht werden, dass das erste zugesetzte Kupfer an einem Körper tritt, mit dem es eine rothe Verbindung gibt. Dieser Körper scheint nur in geringer Menge vorhanden zu sein, da die Farbe nur einigermassen gesättigt wird, wenn man durch dicke Schichten sieht. Aber dieses Gesättigtwerden bei gleichbleibendem Farbenton beweist andererseits wieder, wie nicht blos die Verdünnung bedingte, dass die Farbe roth war und nicht violett; denn wäre dies der Fall gewesen, so hätte sie bei Verdickung der Schicht violett werden müssen, wie sie es durch Zusatz von mehr Kupfer wird. Das weiter zugesetzte Kupfer muss also an einen Körper treten, mit dem es eine blaue oder violettblaue Verbindung bildet, oder es muss ein und derselbe Körper zwei Kupferverbindungen eingehen von denen die mit weniger Kupfer blass roth, die mit mehr Kupfer violett oder blau ist.

Wenn nun bei gleicher Menge des zugesetzten Kupfers die Lösung, in welcher Verdauung stattgefunden hat, mehr roth ist, weniger violett, so könnte dies zwei Ursachen haben.

1. Die das Kupfer mit violetter oder blauer Farbe bindende Substanz könnte zerstört worden sein. Dann müsste aber die Flüssigkeit viel heller sein als die andere, was sie nicht ist.

2. Es könnte soviel Substanz entstanden sein, die das Kupfer mit rother Farbe bindet, dass diese das ganze zugesetzte Kupfer für sich in Anspruch genommen hat, und es kann nur fraglich sein, ob dieselbe entstanden ist aus einer Substanz, die mit dem

Kupfer keine farbige Verbindung eingeht, oder aus einer solchen, die das Kupferhydroxyd mit violetter oder blauer Farbe auflöst. Da alle Körper, die überhaupt das Kupferhydroxyd in wässeriger alkalischer Lösung auflösen, es mit blauer, violetter oder purpurrother Farbe auflösen, so ist es wohl am wahrscheinlichsten, dass sich bei der Pepsinverdauung ein Körper, der das Kupfer mit violetter oder blauer Farbe auflöst umwandelt in einen Körper, der es mit rother Farbe auflöst.

Nimmt man dies nicht an, so muss man annehmen, dass der das Kupfer roth lösende Körper aus einem solchen entstanden ist, der, obgleich Bestandtheil des Eiweisses, doch in demselben bei der besagten Eiweissreaction mit dem Kupfer nicht in Verbindung tritt.

Ist der die Peptonreaction bedingende Körper identisch mit dem das Kupferhydroxyd roth lösenden Körper, der schon im Eiweiss enthalten ist? Ich habe bereits in meiner früheren Arbeit (l. c. S. 255) gezeigt, dass im Eiweiss kein Alkophyr als solches vorkommt. Andererseits aber kann die Frage entstehen, ob nicht in ihm ein Atomcomplex enthalten ist, der identisch ist, mit demjenigen, welcher im Alkophyr die in Rede stehende Reaction hervorruft, und diese Frage kann bis jetzt weder bejaht noch verneint werden.

Eine andere naheliegende Frage werden wir aber jetzt erörtern können, nämlich die, ob sich in den Verdauungsgemischen nur ein Körper befindet, der die Biuretreaction gibt, oder ob es deren mehrere sind.

Ich habe mich bereits in meiner ersten Publication über unseren Gegenstand dahin ausgesprochen, dass nicht in allen, aber in manchen Verdauungsgemischen zwei verschiedene Körper sind, welche die Reaction geben. Seither haben auch andere Beobachter Unterschiede gefunden zwischen Verdauungsproducten, welche sich mit Kupferoxydsalz und Kali purpurroth färbten.

Danilewsky[1] unterscheidet deren zwei; die eine nennt er Pepton, die andere Pseudopepton. Nach meinen jetzigen Erfahrungen muss ich vermuthen, dass auch mehr als zwei solcher

[1] Etude sur la constitution chimique des substances albuminoides. Arch. d. sc. phys. et nat. Pér. III. T. V u. VII. 1881 u. 1882.

Substanzen vorkommen können. Ich habe ein Fibrin-Verdauungsgemisch, das über Calciumcarbonat bis zur Trockenheit abgedampft war, mit Weingeist (94% bis 95%) so lange heiss extrahirt, als derselbe etwas aufnahm, was sich mit Kupfersulfat und Kali roth färbte; dann wurde der Rest wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Das Filtrat gab noch starke Biuretreaction. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Extraction immer noch eine unvollständige war; aber dies kann ich im vorliegenden Falle nicht als einzigen Grund ansehen. Ich habe die wässerige Lösung wieder mit Weingeist gefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockene gebracht und den Niederschlag mit Weingeist gewaschen und abgepresst. Es zeigte sich dann, dass nicht nur die wässerige Lösung des Filtratrückstandes die Reaction gab, sondern dass auch die wässerige Lösung des Niederschlages sich viel stärker roth färbte, als es eine Eiweisslösung thut. Es musste dies von einer Substanz herrühren, die in Weingeist entschieden schwer löslich war. Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich statt mit reinem Wasser mit sehr verdünnter Essigsäure extrahirte und den so erhaltenen Auszug wieder mit Alkohol fällte.

Andererseits habe ich durch Zersetzung der Bleiniederschläge, welche ich behufs der Reinigung von Alkophyr, das von derselben Verdauung stammte, mittelst weingeistiger Bleilösungen bewirkte, Substanzen erhalten, welche die Biuretreaction gaben. Die Substanz, welche nach dem Ausfällen mit weingeistiger Bleizuckerlösung noch durch eine solche Bleilösung erhalten wurde, in die Ammoniakgas eingeleitet war, diese Substanz wurde durch Blutlaugensalz in essigsauer Lösung nicht mehr gefällt und in ihrer Lösung entstand durch besagtes Reagens keinerlei Trübung. Sie unterschied sich also von den weniger fortgeschrittenen Verdauungsproducten und näherte sich hiedurch, wie durch ihre Löslichkeit in starkem Weingeist dem Alkophyr, unterschied sich aber von diesem wieder dadurch, dass sie durch ammoniakalische Bleilösung aus der weingeistigen Flüssigkeit ausgefällt werden konnte, und auch dadurch, dass sie noch durch Blei nachweisbaren Schwefel enthielt.

Wenn wir nun diese verschiedenen Substanzen neben einander finden, so ist der nächstliegende Gedanke, dass sie Glieder einer Kette sind, dass sich das Eiweissmolekül, welches erst die

violette Reaction gab und später die purpurfarbene, weiter und weiter verändert, aber der Atomcomplex, der die Biuretreaction entstehen lässt, dabei nicht verändert wird.

Wenn wir uns aber dieser Ansicht zuwenden, so müssen wir auch die Resultate der colorimetrischen Peptonbestimmungen anders beurtheilen, als wenn wir bei der Idee stehen bleiben: Es gibt zwei Körper, Eiweiss, das die violette Reaction gibt, und Pepton, das die rothe Reaction gibt. In letzterem Falle suchen wir die absolute Gewichtsmenge des Körpers Pepton zu bestimmen, beziehungsweise die relative Menge, in welcher derselbe in der Volumseinheit der untersuchten Flüssigkeit enthalten ist. Im ersteren Falle ist die Aufgabe uns viel weniger bestimmt gestellt.

Über Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols.

Von **Rudolf Benedikt.**

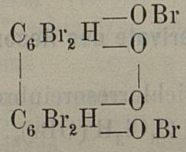
(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Dritte Abhandlung.[1]

(Mit 1 Holzschnitt.)

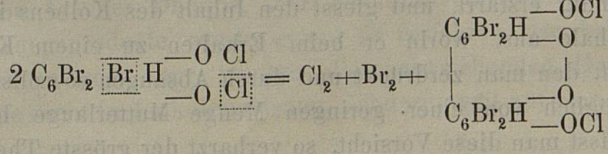
(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1883.)

Erhitzt man Tribromresorcinbrom $C_6Br_3H(OBr)_2$ auf 150 bis 160°, so erhält man einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6Br_3HO_2$, welchem ich in einer früheren Mittheilung die Formel

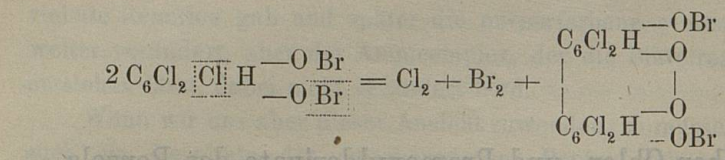


und den vorläufigen Namen „Debrom-Tribromresorcinbrom" beigelegt habe. Die Untersuchung, deren Resultate ich in Folgendem mittheile, ist nun vornehmlich in der Absicht unternommen worden, die Richtigkeit dieser Formel zu constatiren.

Zu diesem Zwecke versuchte ich, Tribromresorcinchlor $C_6Br_3H(OCl)_2$ und Trichlorresorcinbrom $C_6Cl_3H(OBr)_2$ herzustellen, um ihr Verhalten beim Erhitzen zu studiren. Falls die obige Formel richtig ist, so war zu erwarten, dass sich diese beiden Körper dabei nach folgenden Gleichungen zersetzen.



[1] Vergl. Wiener Ak. Ber. 1879, II, Mai-Heft und Monatshefte f. Ch., I, 349.



und somit gleiche Moleküle Chlor und Brom abgeben.

Das Studium der Producte, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin und von Brom auf Trichlorresorcin entstehen, hat zwar andere Resultate ergeben, aber auch diese sind in vollkommen befriedigenden Einklang mit der Formel des „Debrom-Tribromresorcinbroms" zu bringen, so dass ich nun nicht mehr anstehe, diese Verbindung endgiltig als Dibromoxyltetabromdiphenochinon zu bezeichnen.

Die vorliegende Mittheilung enthält ausserdem die Beschreibung zweier neuer Phenolderivate. Es sind dies:

$C_6Cl_3H_2 . OCl$ Trichlorphenolchlor und
$C_6Cl_3H_2 . OBr$ Trichlorphenolbrom.

I. Derivate des Resorcins.

Trichlorresorcinbrom
$C_6Cl_3H(OBr)_2$.

Das Trichlorresorcin, welches man zur Darstellung dieses Körpers benöthigt, kann direct aus Resorcin erhalten werden. Die Ausbeute ist eine sehr gute, wenn man sich genau an folgende Vorschrift hält.

Man leitet in eine Lösung von 100 Grm. Resorcin in 250 CC. Eisessig einen ziemlich raschen Chlorstrom ein, so dass sich die Masse bedeutend erwärmt, aber nicht in's Sieden kommt. Dabei entweichen Ströme von Salzsäure. Man unterbricht die Operation, wenn eine mit einem Glasstabe genommene Probe anscheinend vollständig erstarrt, und giesst den Inhalt des Kolbens in eine Reibschale aus, worin er beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, den man zerdrückt und durch Absaugen so vollständig als möglich von einer geringen Menge Mutterlauge befreit. Unterlässt man diese Vorsicht, so verharzt der grösste Theil des Trichlorresorcins bei dem nun folgenden Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Der Schmelzpunkt des reinen Trichlorresorcins wurde zu 83° gefunden, übereinstimmend mit der Angabe Reinhard's.[1] Claassen's[2] Präparat, für welches er den Schmelzpunkt 69° fand, war wohl nicht ganz rein.

Trichlorresorcin wurde sehr fein zerrieben, in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salzsäure suspendirt und mit einem Überschuss von in Wasser gelöstem Brom versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_2Cl_3HO_2$
Cl.....	27·96	27·43	28·67
Br.....	43·04	43·92	43·07.

Pulverisirt man diese Krystalle und erwärmt sie mit Natriumbisulfit oder mit Zinn- und Salzsäure, so verwandeln sie sich in voluminöse weisse Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei circa 80° schmelzen und alle Eigenschaften des Trichlorresorcins besitzen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O_2$
Cl.....	49·21	49·89.

Die Substanz war bromfrei.

Der neue Körper enthält somit die beiden Bromatome an Sauerstoff, die drei Chloratome an Kohlenstoff gebunden und ist unzweifelhaft Trichlorresorcinbrom $C_6Cl_3H(OBr)_2$.

Das Trichlorresorcinbrom bildet kleine gelbliche Krystalle, welche bei 100° schmelzen.

Erhitzt man es auf 130—140°, so zersetzt es sich unter Abgabe brauner Dämpfe. Zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde genau so verfahren wie beim Tribromphenolbrom, nur wurden die entweichenden Gase und Dämpfe nicht in Jodkaliumlösung, sondern, weil auf eine gleich-

---

1 J. pr. Chem. 1878, 336.

2 Inaug. Diss.. Göttingen, 1878.

zeitige Abspaltung von Chlor und Brom Rücksicht zu nehmen war, in eine verdünnte, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung eingeleitet. Nach Beendigung der Operation wurde die vorgelegte Flüssigkeit mit Wasser noch mehr verdünnt und mit einem grossen Überschuss von heisser Salpetersäure versetzt, der man mehr als die zur vollständigen Ausfällung nöthige Menge Silbernitrat zugesetzt hatte. Dann wurde nahezu bis zum Sieden erhitzt, um etwa ausgeschiedenes metallisches Silber in Lösung zu bringen. Um die Quantitäten von Chlor und Brom in dem Niederschlage zu bestimmen, wurde derselbe auf einem tarirten Filter gesammelt, bei 120° getrocknet, gewogen und sodann im Chlorstrom geschmolzen und neuerdings gewogen.

Die Zersetzung des Trichlorresorcinbroms ist keine glatte, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

	Gefunden	Berechnet für Abspaltung von Br_2 aus $C_6Cl_3Br_2HO_2$
Br	35·78	43·07
Rückstand	60·60	56·93.

Eine Abgabe von Chlor findet nicht statt.

An den kälteren Theilen des Kölbchens findet sich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ansublimirt, der grösste Theil des Rückstandes besteht aber aus einer nicht krystallisirbaren firnissartigen Masse, welche sich in Äther und Alkohol leicht löst und die grösste Ähnlichkeit mit den durch Erhitzen von Tribromphenolbrom [1] und von Dibromoxyltetrabromdiphenochinon erhaltenen Substanzen zeigt, hingegen vollständig verschieden von dem Dibromoxyltetrabromdiphenochinon selbst ist.

---

[1] Ernst Mennel bezeichnet gelegentlich einer interessanten Mittheilung über Bromoxylderivate der Komensäure in einer Fussnote (J. f. pract. Ch., 1882, 468) mein Tribromphenolbrom als „Bromoxyltribromphenol". Dieser Name ist nicht zutreffend, dagegen wäre die Bezeichnung „Bromoxyltribrombenzol" berechtigt. Dass die Bromoxylderivate mit schwefliger Säure leicht in die entsprechenden substituirten Phenole übergehen, ist nicht neu, sondern wurde schon von Claassen (l. c.) beobachtet.

Monochlordibromresorcin-Chlorbrom.

$$C_6 Cl Br_2 H \begin{matrix} —O\,Cl \\ —O\,Br. \end{matrix}$$

Auch die Darstellung des Tribromresorcins verlangt die Einhaltung bestimmter Verhältnisse, weil man sonst leicht schlechte Ausbeuten und ein schwer zu reinigendes Product erhält.

Man vermischt am besten die Lösungen von 50 Grm. Resorcin in 2 Liter Wasser und von 216 Grm. oder 72 CC. Brom in 1 Liter roher Salzsäure mit einander, lässt erkalten und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Weingeist um.

Oder man löst einen Theil Resorcin fünf Theile Eisessig und lässt die berechnete Menge Brom hinzutropfen. Man erhält beim Erkalten einen festen Kuchen, aus dem man gerade so wie beim Trichlorresorcin die Mutterlauge möglichst vollständig entfernen muss; endlich krystallisirt man aus verdünntem Weingeist um.

Schlämmt man 50 Grm. Tribromresorcin in einer Mischung von 500 C.C. Wasser und eben so viel Salzsäure auf und leitet einen Chlorstrom ein, so wird der zuerst sehr voluminöse Niederschlag nach und nach pulverig. Man saugt sodann Luft hindurch, um das überschüssige Chlor zu vertreiben, filtrirt, presst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um.

Die Untersuchung von Präparaten von verschiedenen Darstellungen ergab folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für $C_6Br_3Cl_2HO_2$
	I	II	III	
Cl	18·18	17·53	16·99	17·07
Br	56·12	56·84	57·04	57·69.

Erwärmt man die fein gepulverten Krystalle mit Natriumbisulfit und krystallisirt das Product aus Eisessig um, so erhält man, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, ein Monochlordibromresorcin $C_6 Cl Br_2 H(OH)_2$. Dasselbe schmilzt bei 86°.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2ClH(OH)_2$
Cl	12·41	11·73
Br	51·83	52·89.

Demnach ist der neue Körper nicht, wie erwartet wurde, Tribromresorcinchlor $C_6Br_3H(OCl)_2$, welches mit Natriumbisulfit Tribromresorcin geben müsste, sondern

$$C_6Br_2ClH\begin{matrix}—O\,Cl\\—OBr\end{matrix}$$

Monochlordibromresorcin-Chlorbrom.

Es bildet kleine gelbe Krystalle, welche unzersetzt schmelzen. Erhitzt man es auf 175°, so gibt es ziemlich genau ein Molekül Brom, aber kein Chlor ab:

	Gefunden		Berechnet für Abgabe von Br_2 aus $C_6Br_3Cl_2HO_2$
Br	38·27	37·70	38.46
Rückstand	58·01	—	61·54.

Beim Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch. Man wäscht ihn mit kaltem Äther, worin er unlöslich ist und krystallisirt ihn aus Chloroform um.

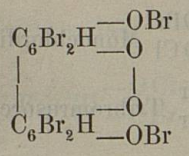
Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_6BrCl_2HO_2$
Cl	27·07	27·09	27·73
Br	32·83	32·45	31·25

Dieser Körper ist seinem ganzen Verhalten nach

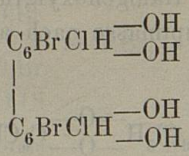
$$\begin{matrix}C_6BrClH\begin{matrix}—OCl\\—O\end{matrix}\\|\qquad\quad|\\C_6BrClH\begin{matrix}—O\\—OCl\end{matrix}\end{matrix}$$

Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon und somit dem Zersetzungsproducte des Tribromresorcins, dem Dibromoxyltetrabromdiphenochinon



analog zusammengesetzt, dem er auch in allen seinen Eigenschaften gleicht. Er beginnt bei 180° sich zu bräunen und schmilzt über 200° unter Zersetzung.

Erwärmt man ihn mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt er sich in eine weisse voluminöse Masse, welche aus Eisessig krystallisirt, die für ein Dichlordibromtetraoxydiphenyl



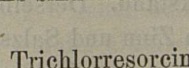
berechneten Zahlen gibt:

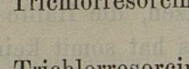
	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_2Cl_2H_6O_4$
Cl	16·21	15·95
Br	35·42	35·95.

Es schmilzt bei 265° unter Zersetzung.

Auch das Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon zersetzt sich beim Erhitzen auf 220 — 230° (gerade so wie das Dibromoxyltetrabromdiphenochinon), gibt aber nicht, wie man erwarten sollte, Chlor, sondern nur Brom ab und verwandelt sich in eine amorphe Masse. Die Zersetzung ist keine glatte, da sich bei einer Bestimmung 22·7 Procente Brom anstatt der berechneten 31·25 Procente abspalteten.

Bisher sind vier Pentahalogenresorcine dargestellt worden deren Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nunmehr verglichen werden soll. Es sind dies:

 Trichlorresorcinchlor,

 Trichlorresorcinbrom,

$C_6ClBr_2H\begin{matrix}—OBr\\—OCl\end{matrix}$ Monochlordibromresorcin-Chlorbrom,

$C_6Br_3H\begin{matrix}—OBr\\—OBr\end{matrix}$ Tribromresorcinbrom.

Trichlorresorcinchlor ist unzersetzt flüchtig, das Chlor ist in dieser Verbindung somit viel fester an Kohlenstoff und Sauerstoff gebunden, als das Brom in den analog zusammengesetzten Chlorbrom- und Bromverbindungen.

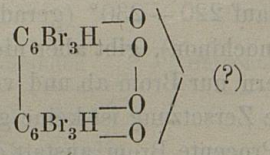
Trichlorresorcinbrom kann aus demselben Grunde kein Chlor, sondern nur Brom abgeben und hinterlässt einen Rückstand, welcher keine Halogenoxylgruppen mehr enthält und wahrscheinlich der Hauptmasse nach aus einem Körper von der Formel

$$C_6Cl_3H\begin{matrix}—O—\\—O—\end{matrix}C_6Cl_3H$$

besteht. Der Rückstand besitzt alle Eigenschaften der durch Erhitzen von Tribromphenolbrom und von Tetrabromdioxydiphenchinon-Brom erhaltenen Körper

$$C_6Br_3H_2O—OC_6Br_3H_2 \quad (?)$$

und



(?)

Alle dieser Substanzen sind bisher nicht krystallisirt erhalten worden und lösen sich leicht in Äther und Alkohol auf.

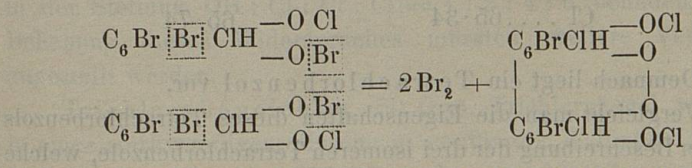
Monochlordibromresorcin-Chlorbrom spaltet glatt ein Molekül Brom ab und hinterlässt einen krystallinischen, in Äther unlöslichen Rückstand. Derselbe enthält, wie sich aus seinem Verhalten gegen Zinn und Salzsäure ergibt, noch gerade so, wie vor dem Erhitzen, die Hälfte seines Chlorgehaltes an Sauerstoff gebunden, es hat somit keine Atomwanderung stattgefunden.

Dadurch ist nachgewiesen, dass

$$C_6Br_2ClH\begin{matrix}-O\,Cl\\-OBr\end{matrix}$$

beim Erhitzen das an Sauerstoff gebundene Bromatom und ein zweites, am Benzolkern befindliches, abgibt.

Da ferner der krystallinische Rückstand als Diphenylderivat erkannt wurde,[1] so müssen seine Entstehung und seine Formel in folgender Weise ausgedrückt werden:



2 Mol. Monochlordibrom-resorcin-Chlorbrom

Dichloroxyldichlordibrom-diphenochinon.

Tribromresorcinbrom verhält sich dieser Verbindung ganz analog.

II. Derivate des Phenols.

Trichlorphenolchlor.

$C_6Cl_3H_2.OCl.$

Zur Darstellung von Trichlorphenolchlor und Trichlorphenolbrom diente ein Trichlorphenol, welches aus der Fabrik des Herrn Dr. Theodor Schuchardt bezogen und „durch Einleiten von Chlor in verflüssigtes und auf 80° erwärmtes Phenol erhalten worden war. Mit dem Einleiten wurde aufgehört, als das Phenol beim Abkühlen auf 30° erstarrte".

Erwärmt man dieses Präparat mit verdünnter Kalilauge, so geht nicht alles in Lösung, sondern es hinterbleibt ein geschmolzener Rückstand, welcher beim Abkühlen erstarrt und sodann durch Abfiltriren von der alkalischen Flüssigkeit getrennt

---

[1] Siehe auch Wiener Akademie-Berichte, 1878, II, October-Heft. — Berliner Berichte, 11, 2168.

werden kann. 500 Grm. rohes Trichlorphenol gaben 25 Grm. dieses Körpers, mithin 5 Procente.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet er lange Nadeln von angenehmem Geruch, welche bei 42° C. schmelzen und unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4H_2$
C	33·24	33·33
H	1·38	0·93
Cl	65·34	65·74

Demnach liegt ein Tetrachlorbenzol vor.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Tetrachlorbenzols mit der Beschreibung der drei isomeren Tetrachlorbenzole, welche Beilstein und Kurbatow[1] gegeben haben, so ergibt sich, dass es keinesfalls das symmetrische (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5) sein könne, dessen Schmelzpunkt zu 137—138° angegeben wird. Dagegen bleibt ein Zweifel bestehen, ob es mit dem unsymmetrischen (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 4 : 5) oder mit dem benachbarten (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) Tetrachlorbenzol identisch sei. Der Schmelzpunkt des ersteren ist zu 50—51°, der des letzteren mit 45—46° angegeben, während der Schmelzpunkt des aus Phenol erhaltenen Productes bei 42° liegt und sich mithin dem des benachbarten Tetrachlorbenzols mehr nähert.

Das unsymmetrische Tetrachlorbenzol soll beim Nitriren ein bei 21—22°, das benachbarte ein bei 64·5° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol geben. Mein Tetrachlorbenzol gab beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Product, welches auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, der Beginn des Schmelzens lag aber über 60°, es scheint also ein benachbartes Tetrachlorbenzol vorzuliegen.

Das Vorkommen von Tetrachlorbenzol in rohem Trichlorphenol lässt sich kaum anders als durch den Austausch der Hydroxylgruppe des Phenols gegen Chlor erklären. Gibt man

[1] Ann. Chem. Pharm., 192, 236.

nun zu, dass dieses Tetrachlorbenzol das benachbarte sei und und zieht man in Betracht, dass Trichlorphenol auch durch Chloriren des gewöhnlichen Dichlorphenols (OH : Cl : Cl = = 1 : 2 : 4) erhalten werden kann, so bleibt für das Trichlorphenol nur die Formel

$$\overset{1\ \ 2\ \ 3\ \ 4}{C_6H_2OH.Cl.Cl.Cl}$$

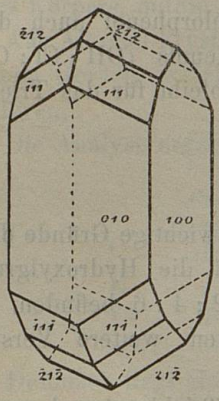
übrig. Anderseits sprechen mancherlei gewichtige Gründe dafür, dass die Chloratome sich in Bezug auf die Hydroxylgruppe in der Stellung OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6 befinden. Zur Behebung dieses Widerspruches müssten weitere Versuche angestellt werden.

Trichlorphenolchlor. 50 Grm. Trichlorphenol werden in einer starkwandigen Flasche in verdünnter Kalilauge gelöst. Dann verdünnt man auf 500 CC. und setzt 500 CC. rauchende Salzsäure hinzu. Die ganze Flüssigkeit ist nunmehr durch das ausgeschiedene, sehr voluminöse Trichlorphenol in einen dicken Brei verwandelt, in welchen man Chlor einleitet. Die Einwirkung geht sehr langsam vor sich. Man lässt, nachdem man eine Chlorirung mit etwa 100 Grm. Braunstein vorgenommen hat, am besten einige Stunden stehen und chlorirt dann ein zweites, eventuell ein drittes Mal. Ballt sich das Trichlorphenol zu grösseren zusammenhängenden Massen, welche durch den Chlorstrom nicht zertheilt werden, so bläst man das Chlor durch einen Luftstrom aus, entleert in eine grosse Reibschale und zerreibt sorgfältig, dann chlorirt man neuerdings. Endlich nimmt der Niederschlag, welcher anfangs die ganze Flüssigkeit erfüllt hat, nur noch etwa ein Viertheil derselben ein. Man entfernt das Chlor durch Durchleiten von Luft, filtrirt und presst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4H_2O$
Cl.....	61·43	61·21.

Das Trichlorphenolchlor bildet glänzende Säulen. Ich verdanke der Freundlichkeit des Herrn Prof. Ditscheiner die folgenden Angaben über deren Form.



Prismatisch. $a:b:c = 1:0{\cdot}6159:0{\cdot}5073$.

Beobachtete Flächen: 111, 212, 010, 100.

	Beobachtet	Berechnet
010.111	= 53°46′	*
111.$\bar{1}$11	= 42 45	*
010.100	= 90 0	90° 0′
010.212	= 69 42	69 52
$\bar{1}$11.100	= 111 25	111 23
111.100	= 68 38	68 37
212.100	= 64 50	64 54
212.100	= 114 50	115 6

Es schmilzt bei 119° und ist unzersetzt destillirbar.

Aus siedendem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren, ohne sich zu zersetzen.

Übergiesst man Krystalle von Trichlorphenolchlor mit concentrirter Kalilauge, so färben sie sich schön blau, ohne ihre Form zu ändern. Beim Kochen zersetzen sie sich vollständig und liefern neben braunen amorphen Körpern viel Trichlorphenol. Kalte Salpetersäure ist ohne Einwirkung, kochende löst das Trichlorphenolchlor unter lebhafter Gasentwicklung auf.

Verhalten gegen Schwefelsäure. Das Trichlorphenolchlor verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure durchaus nicht analog dem Tribromphenolbrom, welches dabei quantitativ in das gewöhnliche Tetrabromphenol übergeht.

Das Trichlorphenolchlor entwickelt nämlich beim Erwärmen mit Schwefelsäure reichlich Salzsäure, gleichzeitig bräunt sich die Flüssigkeit. Giesst man sodann die ganze Masse in Wasser ein und destillirt mit Wasserdampf, so geht vornehmlich nur ein Körper über, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 64—65° schmilzt. Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O$
Cl	54·01	53·92

Derselbe ist somit Trichlorphenol.

Der bei der Destillation verbleibende Rückstand wurde abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Dabei gingen

harzige Antheile in Lösung und es hinterblieben Krystallblättchen von dem Ansehen und den Eigenschaften des Chloranils, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurden:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4O_2$
Cl.....	57·40	57·72.

Die Zersetzung des Trichlorphenolchlors mit Schwefelsäure verläuft daher nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Trichlorphenolchlor}}{3C_6Cl_3H_2.OCl} + H_2O = \underset{\text{Chloranil}}{C_6Cl_4O_2} + \underset{\text{Trichlorphenol}}{2C_6Cl_3H_2.OH} + 2HCl$$

Trichlorphenolbrom.

$C_6Cl_3H_2.OBr$.

50 Grm. Trichlorphenol werden in verdünnter Kalilauge gelöst und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Dann fügt man überschüssiges, in Salzsäures gelöstes Brom hinzu. Man lässt unter häufigem Schütteln einige Stunden stehen, filtrirt ab und krystallisirt aus Chloroform um. Man erhält kleine, wenig gefärbte Krystalle, welche bei 99° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_2.OBr$
Cl.....	39·24	38·52
Br.....	28·58	28·93.

Erhitzt man das Trichlorphenolbrom über seinen Schmelzpunkt, so entweicht Brom und es hinterbleibt eine amorphe Masse.

Schmilzt man es unter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in Trichlorbromphenol $C_6Cl_3Br.OH$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die folgenden Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für C_6Cl_3BrHOH
Cl.....	37·61	38·52
Br.....	29·71	28·93.

Das Trichlorphenolbrom verhält sich somit dem Tribromphenolbrom vollkommen analog.

Einwirkung von Chlor auf Tribromphenol. Lässt man einen Chlorstrom auf Tribromphenol einwirken, welches in verdünnter Salzsäure suspendirt ist, so wird dasselbe nach und

nach in eine körnige Masse von weit geringerem Volumen verwandelt.

Beim Umkrystallisiren eines derartigen Productes aus Chloroform wurden kleine glänzende Krystalle erhalten, welche sich bei der Analyse als nicht homogen erwiesen, sondern aus zwei oder mehreren isomorphen Substanzen bestanden. Durch fractionirte Krystallisation wurden Partien mit verschiedenen Chlor- und Bromgehalt erhalten, eine genaue Trennung war aber nicht leicht zu erzielen, wesshalb ich auf diesen mir nicht sehr wesentlich scheinenden Versuch nicht weiter einging. Aus den Analysen der einzelnen Fractionen, sowie jener substituirten Phenole, welche sie mit saurem schwefligsaurem Natron geben, kann aber gefolgert werden, dass sich bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromphenol gleichzeitig

$C_6Br_3H_2 . OBr$ Tribromphenolbrom,

$C_6Br_2ClH_2 . OBr$ Monochlordibromphenolbrom,

$C_6BrCl_2H_2 . OBr$ Dichlormonobromphenolbrom,

und vielleicht noch chlorreichere Producte bilden.

Ein gleiches Verdrängen von am Benzolkern gebundenem Brom wurde oben bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin beschrieben. Beim Tribromphenol muss man sich vorstellen, dass ein Theil des verdrängten Broms auf unangegriffenes Tribromphenol einwirkt und dieses in Tribromphenolbrom verwandelt.

Vor Kurzem hat Langer [1] das Hexachlorphenol $C_6Cl_5 . OCl$ beschrieben.

Es ist mir bisher nicht gelungen, dasselbe direct aus Pentachlorphenol zu erhalten, es scheint mir aber gewiss, dass es möglich sein wird, durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Ziele zu gelangen.

---

[1] Berl. Ber., 15.

Über Derivate des Pyrens.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1883)

Einwirkung von Chlor auf Pyren.

Durch eine Lösung von Pyren in Chloroform wurde bei Zimmertemperatur ein rascher Chlorstrom geleitet. Es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff und die Temperatur der Flüssigkeit stieg beträchtlich; dabei schied sich in reichlicher Menge eine gelbe krystallinische Substanz ab, so dass der Kolbeninhalt zu einem dünnen Brei gestand. Es ist daher nothwendig, dass Chlor durch eine Röhre von ziemlich grossem Durchmesser in die Lösung eintreten zu lassen, damit keine Verstopfung eintrete. Sowohl das sich Ausscheidende, als das in Lösung Bleibende bildet ein schwer zu entwirrendes Gemenge von Chlorsubstitutionsproducten des Pyrens. Zur Trennung derselben diente die fractionirte Krystallisation aus Alkohol, Chloroform und Xylol; für die bis 200° schmelzenden Fractionen wurde fast ausschliesslich Alkohol verwendet, für höher schmelzende vorwiegend Chloroform. Xylol erwies sich als ein sehr geeignetes Lösungsmittel für die höchstschmelzenden Antheile. Nur in ganz untergeordnetem Masse wurden auch Äther und Eisessig in Anwendung gebracht. Der Versuch, einzelne Fractionen durch Sublimation zu reinigen, führte nicht zum Ziele, da hiebei theilweise Zersetzung eintrat.

Schliesslich gelang es, ein Mono-, ein Di-, ein Tri- und ein Tetrachlorpyren zu isoliren, ferner die Anwesenheit eines zweiten Dichlorpyrens wahrscheinlich zu machen. Ausser diesen fünf Körpern war nur noch ein leicht schmelzbares Harz in sehr

geringer Menge nachweisbar. Welche Schwierigkeit die Trennung der Chlorsubstitutionsproducte des Pyrens bot, wird am besten durch den Umstand charakterisirt, dass zu diesem Zwecke circa 400 Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen werden mussten. Was die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen betrifft, so ist zu bemerken, dass bei längerem, über dreiviertel Stunden fortgesetztem Einleiten von Chlor als Hauptproduct Tetrachlorpyren entsteht; eine gewisse Menge der chlorärmeren Producte wird jedoch immer vom Tetrachlorpyren umhüllt und dadurch der weiteren Chlorirung entzogen. Bei kürzerer Dauer des Einleitens erhält man neben Tetrachlorpyren Trichlorpyren in bedeutender Menge; um viel Monochlorpyren zu erhalten, darf man höchstens eine Viertelstunde Chlor einleiten. Die beiden Dichlorpyrene entstehen immer nur in untergeordnetem Masse. Über die Eigenschaften der erhaltenen Körper sei Folgendes bemerkt:

1. Monochlorpyren bildet feine, flache, lange, glänzende goldgelbe Nadeln. Es schmilzt bei 118—119° und ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol. Ferner ist es leicht löslich in Essigäther (schon in der Kälte), in Alkohol, beim Erwärmen auch in Petroläther, Amylalkohol und Eisessig. In kaltem Eisessig ist es ziemlich löslich. Endlich löst es sich in heissem Methylalkohol, dagegen nicht in Wasser. Aus allen seinen Lösungsmitteln erhält man es beim Erkalten oder Verdunsten in mehr oder weniger flachen Nadeln. Die aus Essigäther auskrystallisirten hatten sich parallel aneinandergelegt, so dass sie das Aussehen dünner gestreifter Blättchen zeigten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung beim Erwärmen mit prachtvoll veilchenblauer Fluorescenz. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure färbt sie sich roth und geht theilweise in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Nitroproduct heraus.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Kalk ausgeführt und gab folgende Zahlen:

0·1533 Grm. Substanz lieferten 0·0974 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9Cl$
Cl	15·71	15·01

Monochlorpyrenpikrinsäure wurde dargestellt, indem zur alkoholischen Lösung von 0·13 Grm. Monochlorpyren mehr als die theoretische Menge in Alkohol gelöster Pikrinsäure (0·17 Grm.) hinzugefügt wurde. Nach dem Einengen und Erkaltenlassen krystallisirten rothe, wie Pyrenpikrinsäure aussehende Nadeln heraus, welche abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die so erhaltene Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schmilzt bei 177—178° und zerfällt leicht in ihre Bestandtheile. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sie sich gelb; durch kochendes Wasser wird sie leicht zersetzt.

Auch heisser Alkohol zerlegt sie, wenn nicht überschüssige Pikrinsäure zugegen ist. Löst man die reine Verbindung in heissem Alkohol, so krystallisirt freies Monochlorpyren heraus; fügt man aber Pikrinsäure hinzu und bringt durch Aufkochen alles in Lösung, so erhält man wieder die Verbindung.

Der Substanz kommt die Formel $C_{16}H_9Cl + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ zu, wie aus dem Ergebnisse einer quantitativ ausgeführten Zerlegung erhellt.

0·0959 Grm. Substanz lieferten bei der Zerlegung mit Ammoniak 0·0489 Grm. Monochlorpyren vom richtigen Schmelzpunkte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9Cl + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$
$C_{16}H_9Cl$	50·99	50·81

Die Monochlorpyrenpikrinsäure ist also den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe analog zusammengesetzt; die Substituirung eines Wasserstoffatoms im Kohlenwasserstoffmolekül durch Chlor hebt zwar die Fähigkeit, eine Pikrinsäureverbindung zu liefern, nicht auf, vermindert aber deren Beständigkeit sehr bedeutend. Es darf daher wohl vermuthet werden, dass auch Pikrinsäureverbindungen von Substitutionsproducten anderer Kohlenwasserstoffe existenzfähig sind.

2. α-Dichlorpyren bildet schwefelgelbe, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 154—156°. Es ist schon in der Kälte sehr löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Äther, Chloro-

form, Benzol, Xylol, Petroläther, Essigäther und heissem Eisessig, ziemlich löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Alkoholische Lösungen fluoresciren blau, alle übrigen grün.

Beim Erkalten der Lösung in Alkohol oder Eisessig krystallisirt der Körper in Nadeln, ebenso beim Verdunsten der Benzol- oder Essigätherlösung. Aus Äther erhält man beim Verdunsten feine, seidenglänzende Nadeln, aus Chloroform verfilzte, aus Petroläther und Schwefelkohlenstoff verzweigte Nadeln. Eine Pikrinsäureverbindung liess sich nicht darstellen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das α-Dichlorpyren beim starken Erwärmen. Die Lösung zeigt eine sehr intensive, prachtvoll veilchenblaue Fluorescenz. Beim Glühen mit Ätzkalk liefert es Pyren vom Schmelzpunkt 144—147° (Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des Letzteren 216°).

Eine Chlorbestimmung gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_8Cl_2$ in Einklang stehen.

0·3382 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·3659 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2$
Cl	26·75	26·20

3. β-Dichlorpyren (?). Eine bei 194—196° schmelzende Fraction, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren kaum mehr änderte, deren Menge übrigens für eine weitere Reinigung nicht ausreichte, wurde zu einer Chlorbestimmung verwendet. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Chloroform.

0·2844 Grm. Substanz lieferten 0·3163 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2$
Cl	27·50	26·20

Der Chlorgehalt entspricht einem mit Trichlorpyren verunreinigten Dichlorpyren, in welchem der Gehalt an Trichlorpyren

etwa 15% des Gesammtgewichtes beträgt. Da einem so zusammengesetzten Gemenge von α-Dichlorpyren mit Trichlorpyren ein weit niedrigerer Schmelzpunkt zukommt, ist die Substanz als ein nicht ganz reines isomeres Dichlorpyren anzusprechen.

4. Trychlorpyren bildet dünne weiche verfilzte Nadeln. Ihre Farbe ist weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbe. Sie lösen sich in der Hitze leicht in Xylol, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff (in letzterem auch in der Kälte kaum weniger), ziemlich schwer in Chloroform, Amylalkohol und Petroläther, schwer in Äther, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol, nicht in Wasser. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisirt der Körper beim Erkalten aus, besonders reichlich aus Amylalkohol und Xylol, auch wohl aus Eisessig und Benzol, dagegen sehr wenig aus Methylalkohol, Äther oder Chloroform, fast nicht aus Schwefelkohlenstoff. Beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird wenig gelöst; wendet man dabei viel Schwefelsäure an, so tritt veilchenblaue Fluorescenz ziemlich intensiv auf, jedoch nicht so stark, wie bei den chlorärmeren Substitutionsproducten des Pyrens. Beim starken Erhitzen tritt vollständige Lösung ein, aber die Färbung der Flüssigkeit wird dunkel und die Fluorescenz undeutlich.

Trichlorpyren schmilzt bei 256—257°. Die Formel $C_{16}H_7Cl_3$ stützt sich auf folgende analytische Daten:

I. 0·4065 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·5731 Grm. AgCl.

II. 0·2685 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6260 Grm. CO_2 und 0·0598 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_7Cl_3$
C	63·59	62·85
H	2·47	2·29
Cl	34·86	34·86

5. Tetrachlorpyren erhält man in Gestalt langer, feiner, prachtvoll seidenglänzender, biegsamer Nadeln, deren Farbe blassgelb mit einem Stich ins Grüne ist. Es ist leicht löslich in heissem Xylol, ziemlich löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in

heissem Amylalkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, heissem Essigäther, Eisessig und Chloroform, in kaltem Benzol und Xylol, sehr schwer in Petroläther, heissem Methyl- oder Äthylalkohol, Äther, kaltem Eisessig oder Chloroform, fast unlöslich in kaltem Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, Äther und Essigäther. Von concentrirter, fast siedender Schwefelsäure wird es nur sehr schwer angegriffen. Hiebei tritt anfangs eine schwache rosenrothe Färbung auf.

Vergleicht man die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Chlorsubstitutionsproducte des Pyrens, so bemerkt man, dass die Löslichkeit in allen angewandten Flüssigkeiten mit steigendem Chlorgehalt abnimmt.

Tetrachlorpyren schmilzt über 330°. Beim Glühen mit Ätzkalk liefert es eine kleine Menge Pyren vom Schmelzpunkt 149°. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0·1685 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·2829 Grm. AgCl.

II. 0·2246 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4656 Grm. CO_2 und 0·0429 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6Cl_4$
C	56·54	56·47
H	2·12	1·76
Cl	41·51	41·76

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pyren.

Fein gepulvertes Pyren wurde in Portionen zu 10 Grm. mit 5 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt.[1] Es empfiehlt sich, die Mischung der Substanzen durch beständiges

[1] Pyren und concentrirte Schwefelsäure reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander. Wenn man Pyren mit Schwefelsäure in einer Reibschale verreibt, so tritt eine erhebliche SO_2-Entwicklung ein, jedoch bleibt ein grosser Theil des Pyrens auch bei Anwendung eines Überschusses von H_2SO_4 unangegriffen.

Drehen des Kolbens zu befördern. Sein Inhalt wird dicker und färbt sich unter Entbindung von Schwefeldioxyd grünlichschwarz. Es werden dann noch zweimal $2^1/_2$ Cbcm. Schwefelsäure hinzugefügt. Wenn eine Probe sich in Wasser klar löst, was nach etwa 20 Minuten der Fall ist, giesst man das ganze nunmehr sehr zähflüssige Reactionsproduct in Wasser. Die dunkelgelbbraune Lösung wird erhitzt, von kleinen Mengen Pyren, welche der Reaction entgingen, filtrirt, mit Bleiweiss abgesättigt und durch Filtriren vom Bleisulfat von dem überschüssigen Bleicarbonat getrennt. Der Filterrückstand wurde dann noch mit heissem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Lösung des Bleisalzes scheidet beim Erkalten gelbe Häute ab. Die Schwerlöslichkeit des Bleisalzes bewirkt auch, dass der Niederschlag von Bleisulfat beachtenswerthe Mengen von pyrensulfosaurem Blei zurückhält, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser grossentheils gewonnen werden können; jedoch ist die aus den Auszügen erhaltene Pyrensulfosäure sehr unrein. Daher ist es nicht empfehlenswerth, diese Auszüge mit der übrigen Lösung zu vereinigen, wenn es sich um Darstellung reiner pyrensulfosaurer Salze handelt.

Die kochende Lösung des Bleisalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei ist in der Lösung der Sulfosäure nicht unlöslich und daher die Ausfällung des Bleis keine vollständige. Man bringt deshalb nach dem Abfiltriren des Niederschlages die Flüssigkeit auf ein kleines Volum und leitet noch einmal Schwefelwasserstoff ein. Dann wird die filtrirte Lösung am Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein grüner unkrystallinischer teigiger Rückstand. Er ist in Wasser leicht löslich; die Lösung ist hellgelb mit grüner Fluorescenz. In Äther ist die Sulfosäure unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Kocht man das Rohproduct mit Alkohol, so bleibt ein gelbes Pulver zurück, und der Alkohol scheidet beim Erkalten ebenfalls ein gelbes Pulver ab; jedoch gelang es nicht, eine aschenfreie Fraction zu erhalten. Eine aschenhältige, aus Alkohol ausgefallene Fraction verlor beim Stehen im Exsiccator 6·35%, beim Trocknen bei 120° 9·83% ihres Gewichtes (für $C_{16}H_{10}S_2O_6 + 2aq$ würden sich 9·05% berechnen). Von 120—270° bleibt das Gewicht constant; von 200° an tritt jedoch Schwärzung ein. In der Wärme verbreitet

die Substanz einen eigenthümlichen Geruch; getrocknet ist sie sehr hygroskopisch.

Da es nicht gelang, die freie Sulfosäure rein darzustellen, wurde ihre Zusammensetzung durch die Analyse des Kalisalzes festgestellt. Es wurde Sulfosäure in wässriger Lösung mit K_2CO_3 übersättigt, mit Thierkohle gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Sulfosäure genau neutralisirt, zur Trockne gebracht und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Der ungelöst bleibende Theil des Salzes bildet gelbe Krusten und wurde durch Filtration von der tiefrothen, grün fluorescirenden alkoholischen Lösung getrennt, welche übrigens noch erhebliche Mengen des Kalisalzes enthielt. Das gereinigte Kalisalz wurde in Wasser gelöst und entweder durch Eindampfen oder durch Fällung mit Alkohol zur Abscheidung gebracht. Im ersteren Falle erhielt man gelbe Häute, in letzterem aber ein hellgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver. Bei 180° schwärzt sich die Substanz.

Analysen:

I. 0·2042 Grm. wasserfreie (bei 120° getrocknete) Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3290 Grm. CO_2 und 0·0403 Grm. H_2O.

II. 0·4961 Grm. wasserfreie Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·5493 Grm. $BaSO_4$.

III. 0·4672 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1812 Grm. K_2SO_4.

IV. 0·2201 Grm. bei 100° getrockneter, daher, wie aus dem folgenden ersichtlich, noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthaltender Substanz (entsprechend 0·2157 Grm. wasserfreier Substanz) gaben 0·0837 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{16}H_8(SO_3K)_2$
C	43·94	—	—	—	43·84
H	2·19	—	—	—	1·83
S	—	15·18	—	—	14·61
K	—	—	17·39	17·39[1]	17·81

[1] Bezogen auf wasserfreies Salz.

Es liegt also das Kalisalz einer Pyrendisulfosäure vor. Dasselbe enthält, wenn es durch Abdampfen der wässerigen Lösung gewonnen wird, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von denen zwei im Exsiccator oder bei 100°, das letzte halbe erst bei 120° weggehen. Das mit Alkohol gefällte Salz gibt zu niederen Krystallwassergehalt, welcher aber bei Salzen verschiedener Darstellung schwankend war. Es dürfte daher nicht ein Krystallwassergehalt von 2 Mol. bei demselben anzunehmen sein, sondern vielmehr ein Gemenge des Salzes mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und des wasserfreien vorliegen.

I. 0·5141 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 120° 0·0469 Grm. H_2O.

II. 0·5458 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis 130° 0·0497 Grm. H_2O.

III. 0·3784 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0·0355 Grm. H_2O.

IV. 0·2569 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis 130° 0·0176 Grm. H_2O.

V. 0·1519 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis 130° 0·0119 Grm. H_2O.

VI. 0·1118 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis 130° 0·0080 Grm. H_2O.

Die Wasserbestimmungen I. bis III. wurden mit dem beim Eindampfen der wässerigen Lösung abgeschiedenen, IV. bis VI. mit dem durch Alkohol gefällten Salze ausgeführt.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}aq$	$C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2aq$
H_2O	9·12	9·11	9·38	6·74	7·83	7·16	9·32	7·59

Dass von den $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser im Exsiccator oder bei 100° nur 2 Mol. entweichen, ergibt sich aus Folgendem:

0·3784 Grm. lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator 0·0303 Grm. H_2O. Hierauf wurde bei 100° getrocknet, der Gewichtsverlust stieg aber nur bis 0·0307 Grm.

Auf 100 Theile berechnet:

		Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}$ aq Abgabe von 2 aq.
Wasserverlust	im Exsiccator	8·01	7·45
	bei 100°	8·11	

Diese Bestimmung wurde endlich durch eine andere controlirt, welche beweist, dass das bei 100° getrocknete Salz noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

0·2988 Grm. bei 100° getrocknete Substanz verloren bei 120° 0·0058 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(SO_3K)_2 + \frac{1}{2}$ aq
H_2O	1·94	2·01

Pyrendisulfosaurer Baryt wurde durch Absättigen der Säure in siedender wässeriger Lösung mit Bariumcarbonat, Filtriren, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Eindampfen, in der Form schwefelgelber Häute erhalten, welche bei 250° sich zu schwärzen beginnen.

0·4426 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 210° 0·0505 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ba + 3\frac{1}{2}$ aq
H_2O	11·41%	11·25%

0·3921 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1843 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ba$
Ba	27·64	27·59

Das Kalksalz wurde als gelbes Pulver beim Absättigen der mit Alkohol gereinigten Pyrendysulfosäure mit Calciumcarbonat, Filtriren und Eindampfen erhalten.

Die Calciumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·5212 Grm. wasserfreie (bei 140° getrocknete) Substanz lieferten 0·1721 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ca$
Ca	9·71	10·00

Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche erst bei 130° vollständig entweichen.

I. 0·1493 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 130° 0·0126 Grm. H_2O.

II. 0·5628 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0·0416 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ca+2aq$
	I.	II.	
H_2O . .	8·44	7·39[1])	8·26

Ein Molekül Krystallwasser entweicht jedoch schon beim Stehen über Schwefelsäure.

0·1493 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei viertägigem Stehen im Exsiccator 0·0064 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_8S_2O_6Ca+2aq$ für Abgabe von 1 aq
H_2O	4·29	4·13

Die Darstellung eines Silbersalzes gelang nicht.

Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Pyrendisulfosäure.

Wir haben pyrendisulfosaures Kali unter verschiedenen Bedingungen mit Ätzkali verschmolzen, ohne dass es uns gelungen

[1] Die zu niedrige Ziffer ist wahrscheinlich die Folge einer theilweisen Entwässerung der an der Gefässwand abgeschiedenen Krusten beim Eindampfen der wässerigen Lösung.

wäre, daraus das entsprechende Phenol zu erhalten. Beim Beginn des Schmelzens tritt starkes Schäumen ein und der Inhalt des Silbertiegels färbt sich roth. Dabei wird ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar, ähnlich demjenigen, welchen die freie Sulfosäure beim Erwärmen zeigt. Beim ersten Male wurde die Schmelze fortgesetzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löste und beim Ansäuren viel Schwefeldioxyd entwickelte. Der Tiegelinhalt wurde nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure eingetragen; dabei schied sich eine braune Substanz ab, welche abfiltrirt wurde. Sie bestand, wie das Mikroskop erkennen liess, theilweise aus gelben Krystallen.

Behandelt man sie mit Weingeist, so bleibt eine Schmiere ungelöst. Das in Lösung gegangene wurde mit Alkohol und Thierkohle behandelt. Man erhielt so braune glänzende Nadeln, unter dem Mikroskop grosse gelbliche Spiesse, die aber noch immer mit dunkelgefärbter Materie verunreinigt waren. Sie sind in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. Die Lösung zeigte rosenrothe Fluorescenz reagirte neutral und gab mit Eisenchlorid keine Färbung. In Sodalösung oder Kalilauge ist die Substanz leicht löslich; aus diesen intensiv veilchenblau fluorescirenden Lösungen wird sie durch Säuren in braunen Flocken gefällt. In Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Sie sublimirt nicht; der Schmelzpunkt konnte wegen Schwärzung nicht genau bestimmt werden, er liegt aber jedenfalls über 180°. Die Menge dieses Körpers betrug, obwohl er erst theilweise gereinigt war, höchstens $^1/_2\%$ vom Gewicht des angewendeten pyrendisulfosauren Kalis; es war daher nicht möglich, seine Zusammensetzung festzustellen, umsoweniger, da der Körper bei den folgenden Versuchen nicht mehr erhalten wurde.

Beim Destilliren mit Zinkstaub gibt er eine Substanz, welche beim Auskrystallisiren aus alkoholischer Lösung unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Pyrens zeigt und eine schon aus heisser alkoholischer Lösung herausfallende rothe Pikrinsäureverbindung liefert.

Die von der Ausscheidung filtrirte schwefelsaure Lösung der Schmelze gab an Äther nur wenig einer tiefbraunen Schmiere ab, welche sich nicht reinigen liess; auch der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand gab an Alkohol keine krystallisirende

organische Substanz ab. Sowohl die Ätherausschüttelung, als die schwefelsaure Lösung zeigten veilchenblaue, mit Alkalien grün werdende Fluorescenz.

Ein zweites Mal wurde das Schmelzen länger fortgesetzt. Der Tiegelinhalt zeigte einen metallischen grünen Reflex und es entwichen aromatische Dämpfe. Daher wurde die Schmelze in eine mit einer Kühlröhre versehene eiserne Retorte übergefüllt und das Erhitzen fortgesetzt, bis brennbare Gase entwichen. Das Destillat bestand aus einer kleinen Menge eines mit einem Öl verunreinigten krystallinischen Körpers, welcher nach dem Abpressen zwischen 130—140° schmolz und durch den Schmelzpunkt seiner Pikrinsäureverbindung (220°) als Pyren erkannt wurde.

Beim Eintragen des Retortenrückstandes in Schwefelsäure schied sich unter Entwicklung von viel Schwefeldioxyd ein braunschwarzer unkrystallinischer Körper ab, dessen Gewicht mehr als die Hälfte des angewendeten pyrendisulfosauren Kali betrug. Er war theilweise löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Äther. Da seine Reinigung nicht gelang, wurde er mit Zinkstaub destillirt. Hiebei wurde eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher nach passender Reinigung (mit Alkohol und Thierkohle) der Hauptsache nach als Pyren erkannt wurde (Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs 141—143°, seiner Pikrinsäureverbindung 218°). Daneben konnte eine Spur eines in Alkohol schwer löslichen, bei 230—232° schmelzenden Körpers nachgewiesen werden.

Durch Ausschüttelung der schwefelsauren Lösung der Schmelze mit Äther erhielt man nur Schmieren, deren Reinigung nicht gelang. Destillirt man sie, so geht ein braunes, gleich erstarrendes Öl über. Das Destillat ist aber auch nicht krystallinisch. Es ist in Wasser löslich und gibt mit Eisenchloridlösung eine röthliche Färbung.

Eine andere Schmelze wurde in der Absicht, etwaige Zwischenproducte zu fassen, fünf Minuten nach Eintritt der Rothfärbung unterbrochen. Beim Eintragen der Schmelze in überschüssige Schwefelsäure entsteht ein grünlichgelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich merkwürdigerweise als das Kalisalz einer Pyrenmonosulfosäure erwies. Das Salz

wurde in Weingeist gelöst und von schwarzen Schmieren filtrirt. Es bildet mikroskopische Nadeln, die in Weingeist leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches zur Hälfte im Exsiccator entweicht. Die zweite Hälfte geht bei 100° ziemlich langsam weg, schneller bei höheren Temperaturen. Das Trocknen über 100° erfordert jedoch Vorsicht; schon bei 118° ist eine geringe Schwärzung bemerkbar.

Die Formel $C_{16}H_9SO_3K$ stützt sich auf folgende Analysen:

I. 0·2680 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·0694 Grm. K_2SO_4.

II. 0·1805 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·0474 Grm. K_2SO_4.

III. 0·2600 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·2003 Grm. $BaSO_4$.

IV. 0·2124 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·4609 Grm. CO_2 und 0·0602 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_9SO_3K$
	I.	II.	III.	IV.	
C . . .	—	—	—	59·18	60·00
H . . .	—	—	—	3·14	2·83
K . . .	11·60	11·77	—	—	12·18
S . . .	—	—	10·81	—	10·00

Der Krystallwassergehalt wurde durch folgenden Trockenversuch bestimmt:

0·2875 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 118° 0·0189 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9SO_3K+H_2O$
H_2O	5·28	5·32

Dass die Hälfte desselben im Exsiccator entweicht, ergibt sich aus folgender Wasserbestimmung:

0·5071 Grm. Substanz, welche längere Zeit im Exsiccator gestanden waren, verloren bei 100° 0·0138 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9SO_3K + \frac{1}{2}aq$
H_2O	2·72	2·73

Es ist auffallend, dass pyrenmonosulfosaures Kali durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird; einen ähnlichen Fall hat auch C. Liebermann[1] beobachtet, nämlich dass anthracenhydrürsulfosaures Natron von überschüssiger Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen wird.

Die vom pyrenmonosulfosauren Kali abfiltrirte gelbrothe, beim Stehen nachdunkelnde Flüssigkeit gab beim Ausschütteln mit Äther nur Schmieren; sie zeigte ebenso wie bei den übrigen Kalischmelzen eine schön veilchenblaue und nach dem Übersättigen mit Alkalien eine prachtvolle und intensive grüne Fluorescenz. Nach dem Ausschütteln blieben nur geringe Mengen organischer Substanz in Lösung, welche bei der Aufarbeitung nicht in der zur näheren Untersuchung erforderlichen Reinheit erhalten werden konnten.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen folgt das eine mit Sicherheit, dass mindestens ein Theil der Pyrendisulfosäure in der Kalischmelze successive die Sulfogruppen abspaltet; vermuthlich verdanken jedoch das in kleiner Menge entstehende krystallisirte Product und die Schmieren einer nebenherlaufenden Ersetzung der Sulfogruppe durch Hydroxyl ihre Entstehung. Dass auch Condensation stattfindet, könnte man vielleicht mit Rücksicht auf den bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen, bei 232° schmelzenden Kohlenwasserstoff annehmen. Dass von Kohlenwasserstoffen sich ableitende Sulfosäuren in der Kalischmelze die Sulfogruppe gegen Wasserstoff vertauschen, ist nur ausnahmsweise beobachtet worden. So erhält man aus Anthracenhydrürsulfosäure nach C. Liebermann[2] in der Kalischmelze Anthracenhydrür und Anthracen; auch die von Barth und Herzig[3] bewerkstelligte glatte Überführung von Mesitylendisulfosäure in

---

1 Lieb. Ann. Chem. CCXII, S. 45—46.
2 Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII. 190.
3 Monatschr. f. Chemie, I., 812 ff.

Oxymesitylensäure (die nach Fittig und Hovgewerff[1] aus Mesitylenmonosulfosäure entsteht) kann in diesem Sinne gedeutet werden.

Die angeführten Beobachtungen zeigen ausserdem, dass Hydroxylderivate beim Pyren ungleich schwieriger als bei anderen Kohlenwasserstoffen zu erhalten sind. Die gleiche Erfahrung hat der eine von uns[2] bereits früher bei Versuchen, das Amidopyren in Pyrenphenol überzuführen, gemacht.

Destillation des pyrendisulfosauren Kali mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.

Die Überführung des pyrendisulfosauren Kalis in ein Pyrencyanür wurde durch Destillation mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz in verschiedenen Mengenverhältnissen, sowie mit und ohne Zusatz von Eisenpulver versucht. Am vortheilhaftesten ist folgendes Verfahren: pyrendisulfosaures Kali wird in Portionen zu 6 Grm. mit je 8 Grm. entwässertem gelbem Blutlaugensalz und einer entsprechenden Menge reinen Eisenpulvers gut verrieben und aus einer kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase destillirt.

Die Temperatur wurde nach und nach bis zur schwachen Rothgluth gesteigert, wobei darauf zu achten ist, dass die Bildung eines gelben Rauches möglichst vermieden wird. Neben dem Ammoniakgeruch war auch ein charakteristischer, dem organischen Reactionsproduct zukommender Geruch bemerkbar. Man erhielt so neben etwas Ammoniumcarbonat ein öliges, sofort erstarrendes Destillat, und zwar 0·8 Grm. für je 6 Grm. sulfosaures Salz.

Das Rohdestillat bildet eine feste rothe compacte Masse. Nur einzelne Theile sind deutlich krystallinisch. Es wurde mit Wasser behandelt, um Ammoniumsalze zu entfernen, dann in Benzol gelöst und von übergerissenen Theilchen des Retortenrückstandes abfiltrirt, endlich aus Benzol, Alkohol und Petroläther umkrystallisirt, wobei wiederholt kleine Mengen von dunkel-

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CL. 333.

[2] G. Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie. II. 586.

gefärbter Schmiere ungelöst blieben und durch Filtriren abgetrennt werden konnten. Anwendung von Thierkohle erwies sich als nicht vortheilhaft. Es zeigte sich, dass mindestens zwei Körper vorhanden waren, von denen einer über 300°, der andere bei 150° schmilzt. Eine annähernde Trennung in Fractionen, die bis zu circa 150° oder höher schmolzen, wurde durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Petroläther erzielt. Für die vollständige Reinigung der bei 150° schmelzenden Substanz erwies sich Auflösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Petroläther als sehr vortheilhaft. Man fällt zuerst eine kleine Menge aus, welche ein Gemenge der bei 150° und der über 300° schmelzenden Substanz ist, dann die Hauptmasse und erhält endlich durch Abdestilliren des Gemisches von Benzol und Petroläther noch ein par Fractionen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei Anwendung von zuviel Benzol überhaupt keine Fällung eintritt, dagegen wenn zu wenig Benzol genommen wurde, alles auf einmal herausfällt. So wurde endlich der grössere Theil der niedrig schmelzenden, leichter löslichen Fractionen auf den Schmelzpunkt 149 bis 150° oder einen wenig davon abweichenden gebracht. Eine beträchtliche Menge jedoch zeigte hartnäckig zwischen 120 bis 140° liegende, meist unscharfe Schmelzpunkte. Das Auftreten pyrenähnlicher Krystalle in denselben, liess es räthlich erscheinen, sie in die Pikrinsäureverbindung zu verwandeln, und in der That gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, einerseits über 200° schmelzende schwerlösliche und zwischen 120—150° schmelzende leichtlösliche Fractionen der Pikrinsäureverbindung zu erhalten. Die ersteren schmolzen schliesslich bei 222—223° und gaben nach dem Zerlegen mit Ammoniak einen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 147—149° schmolz und alle Eigenschaften des Pyrens zeigte. Die leichtlöslichen Fractionen gaben nach dem Zerlegen mit Ammoniak das bei 149—150° schmelzende Cyanür, waren also ein Gemenge desselben mit seiner Pikrinsäureverbindung und freier Pikrinsäure.

Pyrenmonocycanür. Das bei 149—150° schmelzende Cyanür ist wenn rein, fast weiss, gewöhnlich aber mehr weniger grün. Es ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, beim Erwärmen sehr leicht in Xylol, leicht in allen

anderen angewendeten Lösungsmitteln (Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigäther, Petroläther). Aus Petroläther krystallisirt es sofort beim Erkalten in kleinen Nadelbüscheln, auch aus Methyl- und Amylalkohol krystallisirt es reichlich in feinen Nadeln aus.

Aus Äthylalkohol krystallisirt es beim Erkalten der heissen Lösung ebenfalls in feinen Nadeln, beim Verdunsten auch in undeutlichen Krystallwarzen. Beim Erkalten der heissen Eisessiglösung trat nur eine ganz unbedeutende Abscheidung ein. Beim Verdunsten erhielten wir es aus Äther in Aggregaten theils derber, theils feiner Nadeln aus Chloroform in kugeligen Massen, aus Schwefelkohlenstoff in stengeligen Krusten, aus Eisessig theils in Nadeln, theils in Krystallwarzen (wie aus Alkohol), aus Essigäther in derben, aus Benzol in verfilzten Nadeln. Alle Lösungen fluoresciren grün, die in Alkohol, Äther oder Benzol jedoch intensiver als die in Petroläther. Das Cyanür verbrennt mit russender Flamme.

Die Analysen ergaben, dass ein Monocyanpyren vorliegt.

I. 0·1771 Grm. Substanz gaben 0·5829 Grm. CO_2 und 0·0689 Grm. H_2O.

II. 0·2332 Grm. Substanz gaben beim Barometerstand 748·5 Mm. und der Temperatur 22° 15 Cbcm. Stickstoff.

III. 0·1997 Grm. Substanz gaben beim Barometerstand 733·4 Mm. und der Temperatur 23° 13 Cbcm. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9(CN)$
	I.	II.	III.	
C	89·76	—	—	89·87
H	4·32	—	—	3·96
N[1] . . .	—	7·16	7·05	6·17

[1] Wie sich bei nachträglicher Prüfung herausstellte, enthielt das zur Kohlensäureentwicklung verwendete kohlensaure Mangan sehr geringe Spuren von Stickstoff, wodurch die etwas zu hohe Stickstoffzahl erklärt ist.

Monocyanpyrekrinsäure erhält man als ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkte 133—134°, wenn man alkoholische Lösungen von Monocyanpyren und von mehr als dem doppelten Gewicht Pikrinsäure mischt und abdestillirt, bis die Flüssigkeit für die Siedetemperatur nahezu eine gesättigte Lösung geworden ist. Beim Erkalten krystallisirt dann die Verbindung aus; sie wird abfiltrirt und, ohne zu waschen, schnell zwischen Fliesspapier abgepresst oder besser auf eine poröse Thonplatte gebracht. Sie ist noch viel zersetzlicher als die Monochlorpyrenpikrinsäure. Destillirt man bei der Darstellung die Lösung nicht genug ab, so krystallisirt das unverbundene Cyanür heraus, da der überschüssige Alkohol die Entstehung der Verbindung hindert; sie wird schon von kaltem Alkohol zerlegt. Kaltes Wasser greift sie an, heisses zerlegt sie vollständig; beim Übergiessen mit Ammoniak wird sie sofort weiss.

Wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, verbinden sich 2 Mol. Monocyanpyren mit 1 Mol. Pikrinsäure.

I. 0·2457 Grm. Substanz gaben 0·0903 Grm. pikrinsaures Ammon.

II. 0·1663 Grm. Substanz gaben 0·1101 Grm. Monocyanpyren vom richtigen Schmelzpunkte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2C_{16}H_9(CN)+C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
	I.	II	
$C_{16}H_9(CN)$	—	66·21	66·47
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.	34·21	—	33·53

Pyrendicyanür. Die über 300° schmelzende Fraction des Reactionsproductes von pyrendisulfosaurem Kali auf Ferrocyankalium war in untergeordneter Menge vorhanden; sie stellte ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches körniges gelbes Pulver dar, dessen krystallinische Structur unter dem Mikroskope erkennbar war. Die Lösungen fluoresciren sehr stark grün. Eine kleine Quantität wurde einmal aus Benzol in Gestalt glänzender grünlichweisser Blättchen erhalten. Die Substanz scheint sich bei höheren Temperaturen theilweise zu

zersetzen, da die Lösungen in Benzol oder Xylol bei Kochhitze dunkler werden.

Nach einer mit dieser Substanz ausgeführten Stickstoffbestimmung zu schliessen, war dieselbe noch nicht ganz rein; jedesfalls geht aber aus derselben hervor, dass sie der Hauptmenge nach Dicyanpyren ist.

0·2142 Grm. Substanz gaben 19·5 Cbcm. Stickstoff, abgelesen bei der Temperatur 23° und dem Barometerstand 753·3 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(CN)_2$
N	10·15	11·11

Einwirkung von Atzkali auf die Pyrencyanüre.

Es wurde zuerst versucht, aus dem Monocyanpyren durch anhaltendes Kochen desselben mit concentrirter wässeriger Kalilauge die entsprechende Monocarbonsäure darzustellen; hiebei zeigte es sich, dass durch diese Behandlung keine oder nur unmerkliche Einwirkung erfolgt. Selbst die concentrirteste alkoholische Kalilösung wirkt nur äusserst langsam verseifend, so dass nach tagelangem Kochen am Rückflusskühler die äusserst träge Ammoniakentwicklung nicht beendet ist. Das Cyanür wurde deshalb in einem Silbertiegel mit Ätzkali und wenig Wasser erwärmt; erst nachdem der grösste Theil des Wassers verdampft ist, macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Die Schmelze, die früher dunkel ist, nimmt schliesslich eine hellere Farbe an. Es wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt und die Schmelze in Wasser gelöst. Ein geringer darin unlöslicher Rückstand (aus kleinen Krystallflittern bestehend), wurde von der alkalischen gelben, grün fluorescirenden Lösung durch Filtration getrennt und aus dieser dann durch verdünnte Schwefelsäure die Carbonsäure gefällt. Diese scheidet sich als sehr voluminöser, gelatinöser und opalisirender Niederschlag ab, der abfiltrirt und gewaschen, dann noch durch zweimaliges Lösen in kohlensaurem Natron, Filtriren der Lösung und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt wurde; der so erhaltene flockige gelblichgrün gefärbte Niederschlag wurde aus Äther-Alkohol

unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, wobei er beim Stehen unter dem Exsiccator in Form gelblicher Warzen auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 267°. Sie sublimirt bei sehr vorsichtigem Erwärmen in langen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt; wird aber die Temperatur hiebei nicht möglichst tief gehalten, so zerfällt sie theilweise in Pyren und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Kalk ist dieser Zerfall ein nahezu quantitativ der Theorie entsprechender. Der Kalk bleibt dabei ganz weiss. Die Säure ist nicht ganz unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol und in Äther. Die Analyse führte zur Formel einer Pyrenmonocarbonsäure.

0·2042 Grm. Substanz gaben 0·6197 Grm. CO_2 und 0·0757 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9(COOH)$
C	82·76	82·93
H	4·12	4·06

Barytsalz. Pyrenmonocarbonsäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks eingedampft und die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbariumlösung versetzt. Es scheidet sich sofort ein dem freien Auge schon krystallinisch erscheinendes gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope als aus schönen Prismen bestehend sich erweist.

0·1730 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3992 Grm. CO_2, 0·0438 Grm. H_2O und 0·0530 Grm. $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ba$
C	64 79	65·07
H	2·81	2·87
Ba	21·31	21·83

0·1849 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0·0119 Grm. Wasser, was einem Krystallwassergehalte von $2^1/_2$ Mol. entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ba + 2^1/_2 aq$
H_2O	6·43	6·69

Kalksalz. Es wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Barytsalz und besteht aus mikroskopischen krystallinischen Blättchen.

0·1408 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben beim Einäschern und Glühen auf constantes Gewicht 0·0144 Grm. Ätzkalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ca$
Ca	7·78	7·55

0·1450 Grm. lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 140° 0·0042 Grm. Wasser, was einem Molekül Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ca + H_2O$
H_2O . . .	2·89	3·28

Silbersalz, erhalten durch Fällen von Pyrenmonocarbonsaurem Ammon mit Silbernitrat; es ist ein anfangs gelblicher Niederschlag, der sich aber bald schwärzt und bei der Analyse einen zu hohen Silbergehalt lieferte.

Ein Versuch, den Äthyläther der Pyrenmonocarbonsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas darzustellen, führte zu keinem brauchbaren Reactionsproducte; nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols schied sich beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser ein schwarzes, zähes Öl ab, welches, da der Versuch mit sehr geringen Mengen der Säure ausgeführt worden war, bei der Reinigung keinen Erfolg versprach und deshalb nicht weiter untersucht worden ist.

Die in der wässrigen Lösung der Kalischmelze unlösliche Substanz bestand im Wesentlichen aus Pyren, welches von dem

zweiten in untergeordneter Menge entstandenen Körper in Folge der sehr geringen Löslichkeit des letzteren in Alkohol getrennt werden konnte. Das Pyren wurde an Krystallform und Schmelzpunkt erkannt und durch Überführung in die Pikrinsäureverbindung noch ausserdem identificirt. Der in Alkohol kaum lösliche Körper löst sich etwas reichlicher in Benzol und krystallisirt beim Verdunsten in schönen weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt über 300°. Die vorhandene Substanz war nicht einmal zu einer Analyse ausreichend. Wir machen darauf aufmerksam, dass der eine von uns beim Verseifen des Idrylcyanürs[1] ein analoges Product erhalten hat.

Was das Verhalten des Pyrendicyanürs gegen Ätzkali betrifft, so war es bei der geringen Menge der im Zustand annähernder Reinheit isolirten Substanz nicht möglich, an einem solchen Präparate, dessen Verhalten gegen Alkalien zu studiren. Wir haben dies daher mit den Fractionen gethan, deren Schmelzpunkte zwischen 241° und 300° gelegen waren, die also vorzugsweise aus Dicyanür bestehen mussten und die wir zu diesem Zwecke vereinigt haben. Alkoholische Kalilauge wirkte auch hier äusserst langsam ein; ungefähr 0·3 Grm. eines solchen Gemisches von Mono- und Dicyanür waren nach 112stündigem Kochen noch nicht ganz zersetzt; denn es ging noch immer Ammoniak weg. Beim Erhitzen mit Ätzkali und wenig Wasser tritt Verseifung erst ein, nachdem das Wasser ganz oder nahezu ganz verdampft ist. Wie beim Monocyanür, haben wir auch hier eine kleine Quantität eines über 300° schmelzenden krystallinischen Körpers durch Filtration der alkalischen Lösung der Schmelze abgeschieden. Demselben war auch Pyren beigemengt, welches in bekannter Weise am Schmelzpunkt und den auffallenden Eigenschaften seiner Pikrinsäureverbindung erkannt werden konnte.

Die alkalische Lösung, welcher eine sehr starke grüne Fluorescenz eigenthümlich war, wurde mit Salzsäure gefällt und die stark gefärbte, sehr voluminöse und gelatinös sich abscheidende Säure abfiltrirt. Diese wurde in kohlensaurem Natron gelöst, von einer sehr geringen Menge eines schwarzen unlös-

[1] G. Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie, I, 234.

lichen Rückstandes filtrirt und abermals ausgefällt. Diese Procedur wurde noch zweimal wiederholt. Die Fällung wurde jedesmal etwas heller, doch war der Erfolg dieser Reinigungsversuche kein befriedigender. Auch Kochen der Lösung in Soda oder der alkoholischen, veilchenblau fluorescirenden Lösung der freien Säure mit Thierkohle führte nicht zu einem reinen Präparate. Es wurde deshalb die Säure in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit eingedampft und mit Chlorcalcium gefällt; es fällt ein krystallinischer gelblicher Niederschlag, der sich als Kalksalz der Pyrenmonocarbonsäure erwies. Mit diesem Salze wurde die im Vorstehenden aufgeführte Analyse ausgeführt. Das Filtrat vom Kalksalz wurde mit Salzsäure ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Säure schmilzt erst über 300°, gleicht aber sonst in ihren äusseren Eigenschaften ganz der Monocarbonsaure. Ihr Kalksalz ist ziemlich leicht löslich, desgleichen das Barytsalz, welches aus den Lösungen nicht wie jenes der Monocarbonsäure durch Fällung erhalten werden kann, sondern erst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator zur Ausscheidung kommt. Die unreine Säure, welche wir besassen, gab hiebei ein rothes Barytsalz; unsere Bemühungen, es zu reinigen, waren vergeblich. Doch spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass wir es mit der erwarteten Pyrendicarbonsäure zu thun hatten.

Es kann als eine den beschriebenen Derivaten des Pyrens (Sulfosäuren, Cyanüre, Carbonsäuren) gemeinsame Eigenschaft angeführt werden, dass dieselben mit grosser Leichtigkeit die den Wasserstoff substituirenden Seitenketten unter Rücksubstitution von Wasserstoff wieder abspalten. In der Kalischmelze entsteht aus der Bisulfosäure Monosulfosäure und die Reaction geht bei stärkerem Erhitzen sogar bis zur Bildung von Kohlenwasserstoff. Desgleichen entsteht aus der Disulfosäure vorzugsweise Monocyanür und auch hier wird eine geringe Quantität Pyren regenerirt. Auch die Umwandlung von Monocyanür in Monocarbonsäure erfolgt unter nebenhergehender Bildung des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes. Es ist dies eine Erscheinung

welche, worauf bereits hingewiesen wurde, nicht ohne Analogie ist; doch scheint es uns, dass nirgends die Abspaltung der Seitenketten von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen so vielfach beobachtet worden ist, wie im vorliegenden Falle. Es dürfte dies in Zusammenhang stehen mit der eigenthümlichen, der Untersuchung so grosse Schwierigkeiten entgegenstellenden Constitution des Pyrens. Der eine von uns, der sich schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Oxydationsproducte des Pyrens beschäftigt, hofft übrigens, der Lösung dieser so lange offenen Frage auf diesem Wege näher zu kommen.

Über einige Abkömmlinge der Opiansäure.

Von Dr. **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1883.)

Matthiessen und Wright[1] haben zuerst beobachtet, dass die Opiansäure beim längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine Veränderung erleidet; sie haben den entstandenen neuen Körper als ein Condensationsproduct bezeichnet und ihm die Formel $C_{40}H_{38}O_{19} = 4C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$ beigelegt. Gegen diese Angabe machen sich zweierlei Bedenken geltend. Die Entstehung eines Condensationsproductes aus einer Aldehydsäure könnte zwar nicht überraschen; befremden muss es aber, dass die Reaction so leicht, ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels und bei einer mit Rücksicht darauf auffallend niedrigen Temperatur vor sich geht. Noch weit unanfechtbarer ist jedoch der Einwand, welcher gegen die von Matthiessen und Wright aufgestellte Formel erhoben werden muss. Der Zusammentritt von vier Molekülen eines Körpers zu einem Molekül eines Condensationsproductes unter Austritt von einem Molekül Wasser ist nicht nur bei den zahlreichen Condensationsprocessen, welche insbesondere in den letzten Jahren eingehend untersucht worden sind, nie beobachtet worden, sondern er ist auch nach den allgemein angenommenen Anschauungen über die Structur chemischer Verbindungen nicht wohl erklärlich. Eine neue Untersuchung des in Rede stehenden Körpers schien daher geboten. Ich habe ihn durch circa sechsstündiges Erhitzen von Opiansäure auf 180—190° dargestellt. Man erhält so ein klebriges, ziemlich sprödes braungelbes Harz, welches beim Übergiessen mit Alkohol weiss wird und sich theilweise löst.

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII., 65.

Das Ganze wurde gröblich zerkleinert und durch Kochen mit viel Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von zarten weissen Nadeln ab, welche den gesuchten Körper darstellen. Die gelben, schwach grün fluorescirenden Mutterlaugen wurden, da beim theilweisen Abdestilliren nichts mehr auskrystallisirte, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Wasser gekocht. Hiebei blieb eine kleine Menge ungelöst, welche sich als identisch mit der Krystallisation aus Alkohol erwies, jedoch durch ein rothes Harz verunreinigt war. Die wässerige Lösung enthielt nur unveränderte Opiansäure, welche durch das Aussehen, den Schmelzpunkt (150°), eine Verbrennung und die Überführung in Rufiopin mittelst concentrirter Schwefelsäure identificirt wurde. Unter den angegebenen Umständen waren 40% der angewendeten Opiansäure in den neuen Körper übergeführt worden. Dieser wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. So wurden feine weisse Nädelchen erhalten, die von 223° an erweichten und bei 225—227° schmolzen. Sie sind sehr leicht löslich in Essigäther und kaltem Chloroform, leicht löslich in Eisessig, Benzol, heissem Amylalkohol und Xylol, ziemlich löslich in heissem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Äther, fast nicht in heissem Wasser, nicht in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und kalten Alkalien. Aus den Lösungen in Amylalkohol und Xylol krystallisirt die Substanz leicht beim Erkalten.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel $C_{30}H_{28}O_{14} = 3C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$, die nach Analogie der Condensationen aromatischer Aldehyde zu erwarten war, besser in Einklang stehen als mit Matthiessen's und Wright's Formel $C_{40}H_{38}O_{19}$.

0·1965 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4234 Grm. CO_2 und 0·0792 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{14}$	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{19}$
C	58·76	58·82	58·39
H	4·48	4·58	4·62

Auch eine Analyse, die ich schon früher mit einem zufällig erhaltenen Präparate ausgeführt und bei einer anderen Gelegenheit mitgetheilt habe[1], bestätigt die Formel $C_{30}H_{28}O_{14}$ (Gefunden C 58·69%, H 4·99%). Die Analysenresultate Matthiessen's und Wright's sind in der mir zugänglichen Literatur nicht angeführt.

Um mir über die Constitution des vermeintlichen Condensationsproductes Aufklärung zu verschaffen, habe ich es der Einwirkung des Ätzkali unterworfen. Zwei Gramm wurden mit 10 Grm. KHO und etwas Wasser kurze Zeit im Silbertiegel gekocht. Der Tiegelinhalt ging in eine dünne Gallerte über. Als eine Probe nach dem Ansäuern an Äther eine farblose wasserlösliche Säure abgab, welche mit Eisenchlorid-, Bleizucker- und Silbernitratlösung die Reactionen der Hemipinsäure gab, wurde das Ganze in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die fast farblose Lösung schied nach dem Erkalten weisse Nadeln ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhielt man sehr lange, dünne, seidenglänzende, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkte 102—103°, welche neutral reagirten, keine Eisenreaction gaben, sich in kaltem Wasser schwer lösten und sublimirbar waren. Die Analyse lieferte noch einen weiteren Beweis für das Vorliegen von Mekonin.

0·1652 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3708 Grm. CO_2 und 0·0800 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61·22[2]	61·86
H	5·38	5·15

Die vom Mekonin abfiltrirte Lösung wurde siebenmal mit Äther ausgeschüttelt und dadurch vollständig von organischer

---

[1] Monatshefte f. Chemie. III., 368.

[2] Zu niedrig wahrscheinlich in Folge eines kleinen Gehaltes an Hemipinsäure oder Opiansäure.

Substanz befreit. Der Ätherrückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt. Zuerst schied sich etwas Mekonin ab, dann folgte eine in Wasser leicht lösliche, in Prismen krystallisirende Säure, welche Krystallwasser enthielt und nach dem Trocknen bei 166° unter Wasserabspaltung schmolz. Ihre wässerige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine gelbbraune Fällung, mit Bleizucker einen im Überschuss des Reagens löslichen Niederschlag, mit Silbernitratlösung nach dem Kochen eine Abscheidung, die aus einem schweren weissen Krystallpulver bestand.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·1887 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3724 Grm. CO_2 und 0·0794 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53·82[1]	53·10
H	4·68	4·42

Hiemit ist die Bildung von Hemipinsäure bewiesen.

Die Ausbeute an Mekonin und Hemipinsäure kommt der nach der Gleichung

$$2C_{30}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 3C_{10}H_{10}O_4 + 3C_{10}H_{10}O_6.$$

zu erwartenden so nahe, als mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste bei der Aufarbeitung erwartet werden kann. Andere Producte waren nicht nachweisbar; die Reaction geht also ganz glatt vor sich. Dieser Verlauf des Processes lässt die Annahme als unhaltbar erscheinen, dass das sogenannte Condensationsproduct aus drei Molekülen Opiansäure in der Weise entstanden sei, dass der Sauerstoff einer Aldehydgruppe mit je einem dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome der beiden anderen Opiansäuremoleküle als Wasser ausgetreten sei, oder dass in irgend einer andern Weise bei der „Condensation“ neue Kohlen-

[1] Offenbar zu hoch in Folge der unvollständigen Abscheidung des Mekonins.

stoffbindungen eingeführt wurden. Berücksichtigt man, dass nach Matthiessen und Foster[1] Opiansäure beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge in Mekonin und Hemipinsäure zerfällt, so wird man vielmehr zu der Annahme gedrängt, dass Ätzkali aus dem Körper $C_{30}H_{28}O_{14}$ Opiansäure regenerirt und diese dann weiter umgewandelt wird. Und in der That lässt sich die Richtigkeit dieser Vermutung leicht experimentell nachweisen.

Kocht man nämlich den Körper mit ziemlich concentrirter Kalilauge, so löst er sich rasch. Hierauf säuert man an. Hat man nicht zu wenig Substanz genommen oder zu sehr verdünnt, so scheidet sich eine Säure ab. Sollte jedoch keine Ausscheidung eintreten, so erhält man die Säure leicht durch Ausschütteln mit Äther. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser weisse, lange, dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid- oder Bleizuckerlösung keinerlei Reaction. Erhitzt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine schön rothe Lösung. Kurz, sie gibt sich unzweifelhaft als Opiansäure zu erkennen.

Aus dem vorhergehenden ergibt sich unabweislich die Folgerung, dass in dem durch Erhitzen der Opiansäure entstehenden Körper die Opiansäurereste nicht durch Kohlenstoff-, sondern durch Sauerstoffbindung verknüpft sind. Der Körper ist also ein complicirtes Anhydrid, ähnlich denen, welche aus mehreren aromatischen Oxysäuren (z. B. den drei Oxybenzoësäuren, der Phloretinsäure) dargestellt worden sind. Seine Eigenschaften sind auch denen der bezeichneten Anhydride durchaus ähnlich; er ist daher als Triopianid zu bezeichnen. Zwar sind die meisten Vertreter dieser Körperclasse mit Phosphoroxychlorid dargestellt worden; für die Paraoxybenzoësäure ist es jedoch von Klepl[2] nachgewiesen worden, dass sie auch beim Erhitzen complicirte Anhydride gibt. Allerdings besteht zwischen dem Triopianid und den übrigen complicirten Anhydriden ein wesentlicher Unterschied, wie denn auch die Opiansäure sich von den

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. I., 332.

[2] Journ. f. prakt. Chemie. N. F. XXV., 525.

angeführten Oxysäuren durch die Aldehydgruppe und den Mangel eines Hydroxyls, in dem der Wasserstoff nicht substituirt wäre, unterscheidet. Die Anhydride der Oxysäuren entstehen nämlich aus n Molekülen Säure durch Austritt von n—1 Molekülen Wasser. Hievon ausgenommen ist nur das Anhydrid der Paraoxybenzoësäure $C_7H_4O_2$, welches, wenn man mit Klepl annimmt, dass sein Molekulargewicht ein Vielfaches der einfachsten Formel ist, aus n Molekülen Säure durch Austritt von n Molekülen Wasser entsteht. Das Triopianid entsteht dagegen aus drei Molekülen Säure durch Austritt von einem (n—2) Molekül Wasser. Seine Formel lässt sich nur unter der Annahme erklären, dass die Aldehydgruppe —COH, die man ja als Anhydrid von $—CH(OH)_2$ auffassen kann, an der Verknüpfung der Moleküle betheiligt ist. Von den zwei möglichen Formeln

$$C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2—CH[O—CO—C_6H_2(OCH_3)_2(COH)]_2$$

und

$$C_6H_2(OCH_3)_2(COH)—CO—O—CH(OH)—C_6H_2(OCH_3)_2—$$
$$—CO—O—CO—C_6H_2(OCH_3)_2(COH)$$

stimmt nur die zweite mit den Eigenschaften des Triopianids überein, da dieses nicht den Charakter einer Säure zeigt. Zur Prüfung ihrer Richtigkeit reichte mein Material nicht aus. Das nächstliegende wäre wohl die Darstellung des Acetylproductes, da die Formel ein Hydroxyl enthält; jedoch sind wegen der Aldehydgruppen Nebenreactionen zu erwarten.

Ich habe noch versucht, Substitutionsproducte des Triopianids darzustellen, um dadurch weitere Beweise für die empirische Formel $C_{30}H_{28}O_{14}$ herbeizuschaffen, jedoch erfolglos, da es zu leicht in Opiansäure übergeht.

Einwirkung vom Brom. Triopianid wurde mit Brom verrieben. Man erhielt dadurch ein zähes rothes, beim Reiben knirschendes Harz. Lässt man längere Zeit stehen, so verdunstet das überschüssige Brom grösstentheils. Schliesslich wurden die nunmehr hell braungelben Krusten pulverisirt und zur vollständigen Entfernung des Broms und Bromwasserstoffs anhaltend auf 100° erwärmt. Krystallisirt man dann aus Weingeist oder aus

Toluol um, so zeigt sich, dass das Reactionsproduct aus zwei Körpern besteht, von denen der eine bei ungefähr 200°, der andere nur in untergeordneter Menge vorhandene höher schmilzt; ersterer ist in Weingeist leichter, in Toluol schwerer löslich als letzterer. Nachdem durch Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln eine rohe Trennung der Gemengtheile bewirkt und Spuren dunkler Schmieren entfernt worden waren, wurde das bei 200° schmelzende Hauptproduct der Reaction mit Wasser ausgekocht. Hiebei bleiben kleine Mengen des höher schmelzenden Nebenproductes ungelöst. Das in Lösung gehende wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. So erhält man zu Büscheln vereinigte oder baumförmig verzweigte kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 204°. Sie sind leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, in der Hitze auch in Amylalkohol, Eisessig, Benzol und Xylol, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. In heissem Wasser sind sie ziemlich, in kaltem, sehr schwer löslich. Beim Erkalten der heissen Lösungen krystallisirt die Substanz aus Xylol sofort in Nadelbüscheln, langsam aus Amylalkohol, Eisessig oder Benzol, und zwar aus Amylalkohol in nur mit der Lupe deutlich erkennbaren kurzen Prismen, aus Benzol und schöner aus Eisessig in zum Theil sternförmig angeordneten Prismen. Beim Verdunsten erhält man sie aus Alkohol in Nadeln, aus Äther in Krystallwarzen, aus Essigäther theils in Nadeln, theils als undeutliches Krystallpulver. Sie ist eine entschiedene Säure. Mit Ammoniak, Baryt, Silber-, Kupfer-, Quecksilber-, Bleioxyd und Nickeloxydul bildet sie wasserlösliche Salze. Ihre wässerigen Lösungen geben mit Eisenchlorid oder Bleizucker keinerlei Reaction. Sie krystallisirt wasserfrei.

Die Analyse führte zur Formel einer Bromopiansäure.

I. 0·2515 Grm. Substanz gaben 0·3813 Grm. CO_2 und 0·0712 Grm. H_2O.

II. 0·3291 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2143 Grm. AgBr.

III. 0·1083 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·0693 Grm. AgBr.

In Procenten:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_9BrO_5$
	I.	II.	III.	
C	41·35	—	—	41·52
H	3·15	—	—	3·11
Br	—	27·71	27·23	27·68

Eine Bromopiansäure, welche mit der von mir erhaltenen jedenfalls identisch ist, wurde bereits von Prinz[1] durch Einwirkung von Bromwasser auf Opiansäure dargestellt, aber nicht rein erhalten.

Das Barytsalz wurde durch Kochen der wässerigen Lösung reiner Bromopiansäure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in der Form krystallinischer Krusten erhalten, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Sie enthalten noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Über 130° beginnt Zersetzung; dabei verbreitet sich ein angenehmer gewürzhafter Geruch.

0·4105 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0088 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8BrO_5)_2Ba+H_2O$
H_2O 2.14%	2·46%

0·4017 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1348 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8BrO_5)_2Ba$
Ba 19·74%	19·21%

Das bereits erwähnte, bei der Einwirkung von Brom auf Triopianid entstehende Nebenproduct schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Xylol bei 250—251°, ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigäther und Benzol, in der Hitze auch in Xylol, Eisessig und Amylalkohol, ziemlich schwer im Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem. In kochender Kalilauge ist es löslich; säuert man nach

[1] Journ. f. prakt. Chemie. N. F. XXIV. 367—368.

längerem Kochen an, so erhält man Bromopiansäure. Durch Wasser wird es selbst im zugeschmolzenen Rohr bei 100° nicht zerlegt. Es liegt daher wahrscheinlich ein Bromsubstitutionsproduct des Triopianids vor. Zur Analyse war das erhaltene nicht ausreichend. Ein Versuch, den Körper durch Erhitzen im Ölbade auf 220—225° aus Bromopiansäure darzustellen, ergab, dass diese dabei grossentheils unter Bildung eines krystallisirenden Destillats zersetzt wird. Daneben bildet sich allerdings auch eine kleine Menge der gesuchten Substanz.

Einwirkung von Salpetersäure. Triopianid löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure ohne Veränderung und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Beim Eintragen von Triopianid in ein lauwarmes Gemisch gleicher Theile concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt ich dagegen ein, ohne weitere Reinigung bei 248—249° schmelzendes Nitroproduct, welches ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigte wie die Muttersubstanz und daher wahrscheinlich aus ihr durch blosse Nitrirung entstanden war. Als ich jedoch den Versuch im Grossen wiederholte, ging die Reaction weiter und beim Eingiessen in Wasser schied sich nur wenig aus. Auch war das Herausgefallene verschieden von dem bei 248—249° schmelzenden Körper; es verhielt sich wie unreine Nitroopiansäure.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Opiansäure entstehen, wie ich früher mitgetheilt habe[1], Isovanillin und Protocatechualdehyd, aber keine Methylnoropiansäure; es findet also in erster Linie Kohlensäureabspaltung statt. Es schien nun der Mühe werth, die Hemipinsäure der gleichen Behandlung zu unterwerfen, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass wenigstens bei einem Theile der Substanz das in der Protocatechusäurestellung zu den Methoxylen befindliche Carboxyl abgespalten werde und so Derivate der (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure entstehen könnten. Der Versuch hat jedoch nicht das gewünschte Resultat ergeben. Es wurde ebenso wie bei der

---

[1] Monatshefte f. Chemie. III, 789 ff.

Darstellung des Isovanillins verfahren, was Mengenverhältnisse und Temperatur betrifft. In der Röhre befanden sich nach dem Erhitzen lange flache Nadeln, die sich in allen Eigenschaften als Isovanillinsäure erwiesen. Da ich es in der Literatur nicht angegeben finde, will ich erwähnen, dass die Isovanillinsäure fast unzersetzt sublimirt. Das Filtrat davon enthält Protokatechusäure; Methylnorhemipinsäure war nicht isolirbar, während sie bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Hemipinsäure sehr leicht entsteht. Verdünnte Salzsäure wirkt also auf Opiansäure und Hemipinsäure in aller Strenge analog ein; Methyl wird nur gleichzeitig mit Kohlensäure abgespalten. Aus Opiansäure entstehen Aldehyde, aus Hemipinsäure die entsprechenden Säuren.

Untersuchungen über Chelidonsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Ad. Lieben** und **L. Haitinger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1883.)

Die im Jahre 1838 von Probst entdeckte Chelidonsäure ist ihrer chemischen Constitution nach auch heute noch so gut wie unbekannt, und es ist bisher nicht gelungen, Beziehungen zwischen ihr und anderen bekannten Körpern festzustellen.

Mit einer umfassenden Untersuchung über diese Säure beschäftigt, deren vollständige Durchführung noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, wollen wir einige der bisher von uns erhaltenen Resultate vorläufig mittheilen, um uns ungestörtes Fortarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

Lerch, der 1846 zuerst die Zusammensetzung der Chelidonsäure ermittelt und ihre Salze ausführlich untersucht hat, betrachtet sie als dreibasische Säure. Lietzenmayer dagegen hält es für wahrscheinlicher, dass sie eine zweibasische Säure sei und fasst die metallreicheren Salze, deren Darstellung ihm gelungen ist, als basische Verbindungen auf.

Unsere Versuche haben uns zu der Meinung geführt, dass die neutralen dreibasischen Salze Lerch's, oder die basischen Salze Lietzenmayer's überhaupt gar nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer neuen Säure entsprechen, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers aus der Chelidonsäure hervorgeht und die besondere, von denen der Chelidonsäure verschiedene Reactionen zeigt. Wenn man nämlich Chelidonsäure oder ihre Salze mit Alkalien oder Erdalkalien bis zu stark basischer Reaction versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt, und dann mit Essigsäure ansäuert, so gibt die sauere gelbe Lösung mit Blei- und Silbersalzen gelbe

Niederschläge, während Chelidonsäure weisse Niederschläge liefert, — und mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung (Chelidonsäure gibt nur nach sehr langem Stehen eine braune Färbung). Das aus der essigsauren Lösung gefällte gelbe Bleisalz entspricht der Formel $Pb_2C_7H_2O_7 + H_2O$, aus der man auf die Existenz einer vierbasischen Säure (die jedoch wahrscheinlich nur zwei Carboxylgruppen enthält), aus der zweibasischen Chelidonsäure unter dem Einfluss kräftiger Basen in der Kälte entstanden, schliessen kann. Wenn man eine alkalische Chelidonsäurelösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann mit Äther ausschüttelt, so kann man die freie Säure selbst erhalten, welche noch die oben angegebenen, von der Chelidonsäure verschiedenen Reactionen zeigt, sich aber ausnehmend leicht wieder in Chelidonsäure zurückverwandelt. Was diese letztere anlangt, so halten wir sie für zweibasisch.

Folgender Versuch ist geeignet die Constitution der Chelidonsäure wesentlich aufzuklären.

Wenn man freie Alkalien oder alkalische Erden statt in der Kälte vielmehr bei Siedhitze auf Chelidonsäure wirken lässt, so entsteht nicht nur Oxalsäure, wie bereits bekannt, sondern ausserdem auch Aceton[1], das wir mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen haben.

Durch ein sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass gar kein anderes Product dabei gebildet wird, und dass die Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk ganz glatt im Sinne der Gleichung zerfällt:

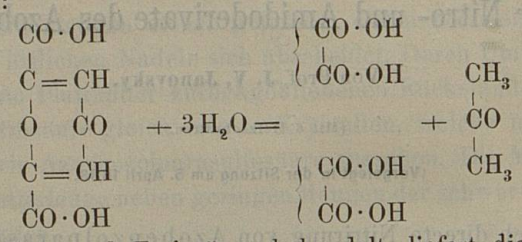
$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = 2H_2C_2O_4 + C_3H_6O.$$

Daraus lässt sich schliessen, dass im Molecül der Chelidonsäure 3 C so gestellt sind, dass sie, wenn die Elemente des Wassers aufgenommen werden, sich leicht als Aceton abspalten, während die 2 C, die zunächst an die zwei Carboxyle gebunden sind, fähig sein müssen, bei derselben Reaction Carboxylgruppen zu bilden.

---

[1] Nach einer mündlichen Mittheilung von Lerch hat auch er bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch kochende Alkalien stets einen eigenthümlichen Geruch beobachtet, der einigermassen an Aceton erinnerte.

Wir verschieben die Discussion und theoretische Verwerthung unserer Resultate auf einen späteren Zeitpunkt und stellen einstweilen nur behufs verständlicherer Interpretation der obigen Gleichung eine (noch unerwiesene) rationelle Formel für Chelidonsäure auf:



Mit Zink und Essigsäure behandelt, liefert die Chelidonsäure eine krystallinische Säure als Reductionsproduct, die bei circa 140° schmilzt und sich durch ihr gesammtes Verhalten wesentlich von der Chelidonsäure unterscheidet. Die Reduction ist von einer, übrigens nur geringfügigen, Kohlensäure-Entwicklung begleitet.

Ein interessantes Derivat der Chelidonsäure ist die von Lietzenmayer beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Verbindung $C_7H_7NO_6$. Nach unseren Versuchen halten wir es für wahrscheinlich, dass darin der Stickstoff weder als Amido-, noch als Imidogruppe, sondern vielmehr mit allen drei Valenzen an Kohlenstoffatome gebunden enthalten ist. Durch Kochen mit Alkalien oder Erhitzen mit Wasser auf 150° wird die Ammonchelidonsäure, wie wir sie vorläufig nennen wollen, nicht oder kaum angegriffen; durch Erhitzen mit Wasser auf 195° wird nicht etwa Ammoniak, wohl aber Kohlensäure abgespalten und ein vollständig neutrales, in Wasser sehr leicht lösliches Zersetzungsproduct erhalten.

Behandelt man die zweibasische Ammonchelidonsäure mit Brom bei Gegenwart von Wasser, so wird unter reichlicher Bildung von H Br eine 2 Br enthaltende dreibasische krystallinische Säure gewonnen, die namentlich durch eine Purpurfärbung, die sie mit Eisenchlorid gibt, ausgezeichnet ist; sie enthält wahrscheinlich nur zwei Carboxyle.

Über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1883.)

Durch directe Nitrirung von Azobenzolparasulfosäure entstehen als Hauptproducte zwei Mononitrosäuren, von denen ich die leichter lösliche (β) Säure in der letzten Arbeit[1] beschrieb und deren Stellung der Formel:

$$\underset{(3)}{C_6H_4(NO_2)}.\underset{(1)}{N}=\underset{(1)}{NC_6H_4}.\underset{(4)}{SO_3H}$$

entspricht, da sie beim völligen Abbau Metaphenylendiamin (Schmelzpunkt 63° C) (α-Phenylendiamin) liefert.

Die zweite, schwerer lösliche Säure, welche neben einer in Wasser fast unlöslichen harzigen Substanz beim Umkrystallisiren zurückbleibt, konnte wegen Mangel an Substanz nicht eingehend untersucht werden. Es ist mir nun gelungen, eine Methode zu finden, bei welcher man an beiden Säuren eine fast gleiche Ausbeute erhält. Die schwer lösliche Säure scheint während des Abdampfens der Salpetersäure sich in Metasäure zu verwandeln; um also beide Säuren zu erhalten, müssen beide nach der Einwirkung getrennt werden. Auch entsteht hauptsächlich Parasäure wenn die Menge der Salpetersäure nicht viel grösser ist als pro 1 Theil Azobenzolparasulfosäure, 6 Theile Salpetersäure von 1·40 V. G. Die beste Ausbeute erhält man auf folgende Art:

100 Grm. Azobenzolparasulfosäure werden in 500 bis 550 Grm. Salpetersäure von 1·40 V. G. eingetragen, die Masse

[1] Siehe Monatsheft f. Chem. 1882 p. 238 u. ff.

bis zur völligen Lösung auf 115° C erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintritt, und nachher erkalten gelassen, ohne zuvor zu verdünnen. Nach dem Erkalten auf 8—10° C erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus dünnen langen glänzenden Nadeln besteht; dieselben werden abgenutscht und die Mutterlauge nochmals mehrere Stunden stehen gelassen, wobei noch eine Partie der schwer löslichen Nadeln sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren des am Platinfilter zurückgebliebenen Rückstandes erhält man die Nitrosäure gleich rein in Krystallen, welche nach dem Trocknen wie Azopenzolparasulfosäure aussehen. Die Metasäure ist in der Mutterlauge neben geringen Mengen der schwer löslichen Säure enthalten.

50 Grm. geben circa 28 Grm. an schwer löslicher Säure.
27·3 Grm. an Metasäure.
1·0 „ Harz.

Die Analyse beider Säuren bewies die Existenz einer Nitrogruppe. Die Menge des Stickstoffs und Schwefels bestätigt dies auch; der Schwefelgehalt ist S = 10·22 und 10·34, die theoretische Menge ist 10·424. Die Menge des Stickstoffs ist N = 14·31 statt 14·007, beide Säuren entsprechen also der Formel

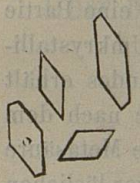
$$C_{12}H_8(NO_2).N_2.SO_3H$$

unterscheiden sich aber wesentlich in ihren Eigenschaften und Zersetzungsproducten. Während die Metasäure zerfliesslich ist, schwer krystallisirt und stark tingirte Lösungen gibt, krystallisirt die zweite in schönen Nadeln die sich lange trocken halten und mit Wasser orangegelb aber nicht intensiv gefärbte Lösungen geben. Aus verdünnter Salpetersäure, welche selbst verdünnte wässerige Lösungen der Nitrosäure fällt, krystallisirt dieselbe in rhombischen, der Sulfanilsäure ähnlichen Blättern (Fig. 1), die lebhaft polarisiren; aus Wasser aber in langen Nadeln, die orangegelb sind und einen Brillantglanz besitzen. Die wässerige Lösung gelatinirt, wenn sie heiss gesättigt (zu circa 30%) erkaltet. Die Löslichkeit der Säure ist in 100 Theilen 3·1 Grm. bei 10° C.

Die Formel der Säure ist $C_{12}H_8NO_2.N_2.SO_3H + 3$ aq.

Die Säure krystallisirt aus Wasser bei freiwilligem Verdunsten mit 3 Molekülen Krystallwasser[1] in breiten Nadeln, welche schiefe Endflächen besitzen und lebhaft polarisiren. Unter dem Mikroskope sehen die Nadeln aus wie Fig. 2.

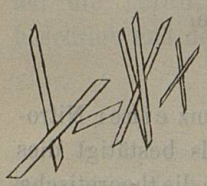
Fig. 1.



Die Farbe ist goldorange wie die der Azoparasulfosäure; beim Erhitzen detonirt die Säure schwach.

Die Salze sind alle sehr charakteristisch und können selbst die Alkalisalze durch Fällung verdünnter Lösungen der Säure erhalten werden. Das Kalisalz krystallisirt in orangerothen rhombischen Tafeln die ähnlich denen der oben angeführten Säure (Fig. 1) sind.

Fig. 2.



Die Analyse gab in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ka	11·224	11·305.

Das Kaliumsalz verliert über 120° C kein Krystallwasser, wenn es zuvor über Schwefelsäure getrocknet ist.

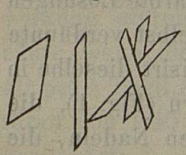
Die Formel ist also: $C_{12}H_8NO_2N_2.SO_3Ka$.

100 Theile Wasser lösen bei 17° C — 0·161
82° C — 1·760.

Selbst verdünnte Lösungen werden durch Kalilauge oder kohlensaures Kalium gefällt, die Fällung besteht aus scharf begrenzten perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln.

Das Natriumsalz fällt ebenfalls mit Natronlauge wie das obige Kalisalz und bildet monokline Tafeln oder monokline Prismen, ist blassgelb und gibt beim Trocknen Wasser ab.

Fig. 3.



100 Theile gaben 9·95 H_2O
6·795 Na — statt 7·04.

Die Formel ist $C_{12}H_8.NO_2.N_2.SO_3Na + 2$ aq.

Das Baryumsalz $(C_{12}H_8(NO_2).N_2.SO_3)^2Ba$ krystallisirt in blass rothgelben Schüppchen, welche unter dem Mikroskope

[1] Die Säure gibt getrocknet 15·31% statt 14·90% Wasser.

aus concentrisch gruppirten Prismen (mit Pyramidenflächen) bestehen; dasselbe ist in Wasser äusserst schwer löslich und fällt fast vollständig mit Barytwasser heraus.

Die Analyse ergab 18·09 statt 18·210 Baryum.

Das Silbersalz und Bleisalz sind mikrokrystallinisch und zwar in feinen concentrisch gruppirten Nadeln, verpuffen beim Erhitzen lebhaft und geben beim Trocknen kein Wasser ab.

Setzt man zur Lösung der beschriebenen Nitrosäure Zinn und Salzsäure, so färbt sie sich zuerst braun, dann scheidet sich ein schmutzig gelber Niederschlag ab, der erst beim Erwärmen mit überschüssigem Zinn nach und nach sich auflöst. Ist der Abbau beendet, so löst sich Alles völlig klar auf. Die Producte des völligen Abbaues werde ich später angeben, da sie identisch sind mit denen der Amidosulfosäure. Mit Natriumamalgam entsteht ein brauner Syrup, der nach dem Ausfällen mit Salzsäure und Extraction mit Alkohol Krystalle liefert, die wahrscheinlich einer Polyazoverbindung angehören und vielleicht analog den Amidoazokörpern zusammengesetzt sind. Durch reservirten Abbau mit Zinnchlorür gelang es mir und meinem Assistenten Herrn H. Schwitzer, ein Amidoderivat der Azobenzolparasulfosäure zu erhalten.

Amidoazobenzolparasulfosäure.

Wenn pro Molekül der getrockneten Nitrosäure 3 Moleküle Zinnsalz und wenig Salzsäure zugefügt werden, so scheidet sich zuerst ein Niederschlag von Nitrosäure aus, der dann nach und nach sich zu einer braunen Flüssigkeit reducirt. Erwärmt man 2 Stunden am Wasserbade, so scheidet sich fast alle Amidosäure in Form eines schmutzig gelben Niederschlages aus, die darüber stehende Flüssigkeit ist braun, doch nicht intensiv gefärbt. Der Niederschlag ist, wenn er gewaschen wird, zinnfrei. Zinntetrachlorid neben geringen Mengen von Sulfanilsäure und Phenylendiamin, welche offenbar durch eine zu weit gehende Zersetzung der Amidosäure entstanden, bleiben in der Mutterlauge.

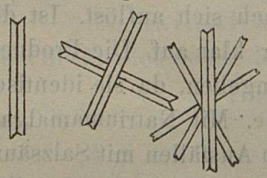
Der Niederschlag löst sich schwer in kochendem Wasser; die Krystalle sind blassgelb und lösen sich mit schmutziggelber Farbe (etwa wie Fe_2Cl_6) in Wasser.

		Gefunden	Berechnet
Die Analyse ergab	N...	15·531	15·160
(auf wasserfreie Substanz bezogen)	S...	11·462	11·552

Die Säure gibt äusserst schwierig Wasser ab. Die Analyse deutet auf eine Amidoazobenzolsulfosäure.[1]

Aus viel heissem Wasser krystallisirt die Säure in verfilzten mikroskopischen Nadeln, welche immer parallel zum $\infty P\infty$ verwachsen sind. Die Löslichkeit der Säure

Fig. 4.

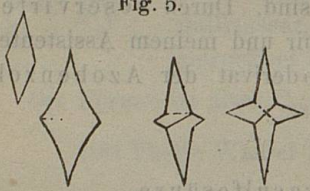


ist in 100 Theilen bei 97° C 0·390
„ 15° C 0·104

Die Säure ist sehr beständig und liefert wohl charakterisirte Salze.

Das Kaliumsalz ist goldglänzend (orangegelb in der Flüssigkeit), krystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht löslich sind.

Fig. 5.



Die Analyse ergab Ka 11·956 statt 12·310.

Das Kalisalz wie auch die Säure entwickeln beim Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak.

Das Kaliumsalz ist wasserfrei. Die Formel:

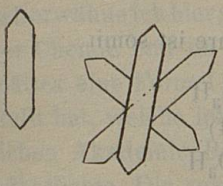
$$C_{12}H_8(NH_2).N_2.SO_3Ka.$$

Das Natronsalz scheidet sich in oft centimeterlangen biegsamen Nadeln nach längerem Stehen der Lösung aus, die nicht sehr charakteristisch sind und schwalbenschwanzartig verwachsen erscheinen. Die Lösung ist blass gefärbt und färbt sich nicht mit Säuren.

---

[1] Die Analyse allein kann hier nicht entscheiden, da wegen des hohen Molekulargewichtes die Bestimmung des Wasserstoffes ungenau wird; es könnte möglicherweise auch eine Hydrazoamidosäure sein, wogegen aber das Verhalten von Oxydationsmitteln spricht.

Fig. 6.



Das Baryumsalz fällt aus der Lösung in goldglänzenden Krystallen, nach dem Erkalten sind dieselben bronzefärbig, und geben beim Trocknen Wasser ab. Die Krystalle sind sehr charakteristisch und zwar rhombisch $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$

	Gefunden	Berechnet	
100 Theile enthalten	9·41	9·46	Wasser
	19·77	19·82	Baryum

Die Formel ist $(C_{12}H_8(NH_2).N_2.SO_3)^2Ba + 4$ aq.

oder $C_{12}H_8NH_2.N_2.SO_3ba + 2$ aq.

Die Löslichkeit bei 15° C ist in 100 Theilen — 0·104 Salz.

Das Silbersalz fällt in langen Nadeln, die aber unter der Flüssigkeit sich sehr leicht reduciren.

Um die Stellung der Nitro-, beziehungsweise Amidogruppen zum Azostickstoff festzustellen, wurde sowohl die Paranitrosäure als auch die aus ihr durch reservirte Reduction erhaltene Amidosäure abgebaut; ich musste das thun, um sicher zu sein, dass während des Abbaues keine Umlagerung etwa stattgefunden hat. Wird die Nitrosäure mit Zinn-, und Salzsäure abgebaut, so reducirt sie sich zuerst, wie oben angegeben, zu Amidosäure und löst sich dann erst bei längerer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff vollständig. Wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so liefert die Mutterlauge nach dem Eindampfen, wobei sie sich schwach lila färbt, ein Gemisch von Sulfanilsäure und Phenylendiaminhydrochlorat; durch mehrmaliges Extrahiren mit Alkohol, welcher die Sulfanilsäure zurücklässt und nachheriges Umkrystallisiren erhält man das Phenylendiaminsalz rein. Das Hydrochlorat wird mit Oxydationsmitteln grünblau, dann schmutzigviolett, mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert es Chinon. Um aber völlig sicher zu sein, dass das Phenylendiamin frei von Sulfonilsäure wäre (da die letztere auch Chinon liefert), wurde das Chlorhydrat mit Kaliumcarbonat destillirt und das erstarrte Destillat mit Oxydationsmitteln behandelt; auch da trat die charakterische grünblaue Färbung des β-Phenylendiamins unter Bildung von Chinon ein

Das destillirte Phenylendiamin zeigt den Schmelzpunkt 139—40, ist somit Paraphenylendiamin (1·4).

Die Structur der Nitro- und Amidosäure ist somit

$$C_6H_4(4).NO_2(1).N=N.C_6H_4(1).SO_3H(4)$$

und

$$C_6H_4(4).NH_2(1).N=N.C_6H_4(1).SO_3H(4)$$

Die letztere Formel fällt nun mit der Formel zusammen, welche für die Sulfosäure des Echtgelbs (Anilingelb) angenommen wird. Das letztere wird aus Sulfanilsäure durch Diazotirung und Condensirung mit Anilin erzeugt. Es ist mir nicht bekannt, dass dieses Product einem völligen Abbau unterzogen wurde. Das Product wurde früher durch Sulfirung des Amidoazobenzols erhalten, welches wiederum durch molekülare Umlagerung aus Diazoamidobenzol erzeugt wurde. Das letztere Product, das ist das Amidoazobenzol, soll angeblich nach G. Schmidt[1] identisch mit dem aus dem Gerhardt'schen Nitroazobenzol erhaltenen Amidoproduct sein. Thatsächlich lässt sich nur das aus Sulfanilsäure erhaltene Product mit meiner Amidosäure vergleichen, da die Stellung des Nitroazobenzols nicht genau bekannt und bei der Sulfirung des durch Umlagerung erhaltenen Amidoazobenzols mehrere nicht genau studirte Sulfosäuren resultiren:[2]

Liefert das Anilingelb (das Natronsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols) auch Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin, so muss, da die Eigenschaften beider Körper total ungleich sind, angenommen werden, dass die von mir aus Azobenzol direct dargestellten Amidoproducte nicht identisch sind mit den durch Umlagerung aus Diazoamidobenzol erhaltenen. Der charakteristische in die Augen fallende Unterschied ist, dass die aus Azobenzol erhaltene Amidosulfosäure sehr schwer löslich ist, mit Säuren nicht die für das Echtgelb charakteristische purpurrothe Färbung

---

[1] Die Arbeit ist nur als Correspondenz aus Petersburg in den Ber. d. deutsch. Gesellsch., Jhrg. V. p. 480.

[2] Schmidt reducirte Azoxynitrobenzol und erhielt Amidoazoxybenzol und Amidoazobenzol, doch sind nähere Angaben über die Stellung nicht bekannt.

gibt und ein schwer lösliches Natron- und Kalisalz liefert. Schliesslich erwähne ich hier gelegentlich, dass Herr Rodatz in den Annalen der Chemie und im heurigen Jahrgang des Chemischen Centralblattes eine Formel der Diparasulfosäure des Azobenzols aufgestellt hat, welche ich schon in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie Bd. LXXXV. 762, also im März 1882 veröffentlichte. Die späteren Untersuchungen haben auch noch meine frühere Angabe bestätigt, dass bei der directen Sulfirung von Azobenzol ausser der Diparadisulfosäure, Dimetadisulfosäure entsteht.

[1] Bd. 215, p. 213.

Zur Kenntniss der Azyline.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1883.)

Indem wir die hier begonnenen Studien fortsetzten, sahen wir bald ein, dass die in unserer ersten Mittheilung[1] vorgeschlagene Formel $R_2N-C_6H_3=N-N=C_6H_3-NR_2$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet, nicht mehr das richtige Spiegelbild des Verhaltens dieser Körperklasse gegenüber verschiedenen Reagentien, wie nascirenden Wasserstoff, salpetrige Säure, Alkyljodide etc., liefert.

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, müssen wir an der obigen Formel eine kleine, aber wesentliche Veränderung vornehmen, wenn dieselbe ihrem Zwecke entsprechen soll, wir müssen uns die beiden Stickstoffatome in der Azobindung in den Benzolkern eingetreten denken:

$$R_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NR_2.$$

Man erkennt leicht, dass diese letztere Formel sich von der obigen durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet, und dass hierdurch diese Verbindungen als tertiäre Azoverbindungen characterisirt werden. Unsere Untersuchungen zeigen, dass trotz der gleichen Bindung der Stickstoffatome, sich diese Derivate von den Azoverbindungen nach mancherlei Richtungen wesentlich unterscheiden, wesshalb wir den Namen Azylinverbindungen beibehalten möchten.

---

[1] Monatshefte 1882, 705.

Stickoxyd wirkt auf ein tertiäres Amin derart ein, das 2NO 1 Molekul H_2O abspalten, so dass 2N an Stelle von 2 Wasserstoff treten.

$$2NO + 2C_6H_5(C_2H_5)_2N = \begin{matrix} C_6H_4N=NC_6H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad NN \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + H_2O + O.$$

Es tritt selbstverständlich kein freier Sauerstoff hier auf. Derselbe wird zur Oxydation des ursprünglich angewendeten tertiären Amins verwendet. In der That findet man in der alkoholischen Mutterlauge der Azyline harzige unerquickliche Nebenproducte, die auf eine Oxydation schliessen lassen. Die Analysen der drei Anfangsglieder der Reihe, welche mit wiederholt gereinigtem Material durchgeführt wurden, zeigten, dass wir zu der Annahme eines Mehrgehaltes von 2 Wasserstoff im Molekül berechtigt sind. Im Stickstoffgehalt dieser Basen findet diese Thatsache keinen Ausdruck, ebensowenig in der Analyse der höheren Homologen, so dass die früher gemachten Angaben hier ihre Giltigkeit beibehalten. Ebenso klar ist es, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen sich nicht verändert haben.

Dimethylanilinazylin.

I. 0·1602 Grm. gaben, nach Kopfer verbrannt, 0·4186 Grm. CO_2 und 0·113 Grm. H_2O.

II. 0·2152 Grm. gaben 0·5633 Grm. Kohlensäure und 0·146 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_4$	$C_{16}H_{20}N_4$
C	71·3	71·3	72·18	71·6
H	7·8	7·54	6·76	7·41

Diäthylanilinazylin.

I. 0·2163 Grm. gaben 0·587 Grm. Kohlensäure und 0·1704 Grm. H_2O.

II. 0·219 Grm. gaben 0·5973 Grm. Kohlensäure und 0·1746 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{26}N_4$	$C_{20}H_{28}N_4$
C	74·0	74·38	74·53	74·07
H	8·7	8·86	8·07	8·64

Dipropylanilinazylin.

I. 0·228 Grm. gaben 0·6351 Grm. Kohlensäure und 0·2013 Grm. Wasser.

II. 0·1975 Grm. gaben 0·5488 Grm. Kohlensäure und 0·1739 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{24}H_{34}N_4$	$C_{24}H_{36}N_4$
C	75·96	75·78	76·2	75·78
H	9·0	9·47	8·9	9·47

Herr Prof. Schrauf war so freundlich die Messungen der Krystalle des Diäthylanilinazylin vorzunehmen und theilte uns hierüber folgendes mit:

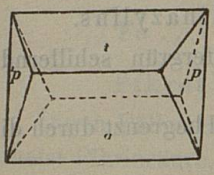
Diäthylanilinazylin.

Monosymmetrisch $\eta = 90° 30'$ $a : b : c = 1 : 0{\cdot}7108 : 0{\cdot}9493$. Beobachtete Flächen. $a(100)$; $m(110)$; $t(101)$; $e(\bar{5}01)$; $p(321)$; $\pi(\bar{3}21)$; $\sigma(\bar{4}27)$ — $b(010)$ nur als Spaltfläche beobachtet. Vorherrschende Combinationen: $atempi - atp - atp\sigma$ (σ meist gekrümmt).

	Gerechnet	Beobachtet
am	$= 54° 18'$	$54° 16'$
at	$= 42 \quad 2$	$42 \quad 2$
ae	$= 12 \quad 8$	$12 \quad 20$
pp	$= 79 \quad 54$	$79 \quad 58$
ap	$= 43 \quad 17$	$43 \quad 24$
tp	$= 45 \quad 26$	$45 \quad 24$
mp	$= 18 \quad 52$	$19 \quad 0$

	Gerechnet	Gefunden
$a\pi$	= 46° 15′	46° 30′
$m\pi$	= 17 39	17 50
$a\sigma$	= 69 33	69 50
$p\sigma$	= 80 11	80 11

Fig. 1.



Die Krystalle dieser Substanz sind bei einer Grösse von circa 4 Mm. lichtröthlichbraun und fluoresciren mit blauem Schiller. Sie sind dichroitisch, für Schwingungen parallel der Symmetrieebene dunkelbraun, senkrecht dagegen hellgelb. $\beta_\rho = 1 \cdot 507$. Axenaustritt nicht beobachtet. Volumgewicht bestimmt mit 0·12 Grm. Substanz annähernd 1·107 bei 15° C.“

Derivate der Azyline.

Chloroplatinat des Dimethylanilinazylins.

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid gefällt. Der mit der Pumpe abgesaugte Niederschlag wurde mit HCl-hältigem Wasser gewaschen. Dichroitisches Krystallpulver, das im auffallenden Licht grün, im durchfallenden roth erscheint.

I. 0·2712 Grm. gaben 0·2827 Grm. Kohlensäure und 0·0875 Grm. H_2O.

II. 0·2718 Grm. gaben 0·2840 Grm. Kohlensäure und 0·0733 Grm. H_2O.

I. 0·2667 Grm. gaben geglüht 0·0765 Grm. Platin.

II. 0·2432 Grm. gaben geglüht 0·0702 Grm. Platin.

0·4500 Grm. gaben bei 21° C. und 745 Mm. 35 CCN.

0·2816 Grm. lieferten mit CaO geglüht etc. 0·363 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4 + PtCl_6H_2$
	I.	II.	
C	28·5	28·42	28·44
H	3·57	2·98	2·94
Pt.....	28·65	28·86	28·69
N	8·73	—	8·26
Cl.....	31·83	—	31·44

Chloroplatinat des Diäthylanilinazylins.

Mikroskopisch kleine braunrothe, kupfergrün schillernde Täfelchen sechsseitigem Umrisses.

Trimetrisch; *c* (001) die Fläche der Tafel begrenzt durch die Tracen von *a* (100) *m* (110).

$am = 57^1/_2$
$am' = 58^1/_2$ beobachtet unter dem Mikroskop.
$mm' = 63$

Dichroitisch; für Schwingungen parallel der Kante *ac* dunkelbraunroth, senkrecht hellgelb.“ (Schrauf.)

0·2687 Grm. gaben 0·2687 Grm. Kohlensäure und 0·0973 Grm. Wasser.

0·228 Grm. gaben mit CaO geglüht etc. 0·2638 Grm. Chlorsilber.

0·2466 Grm. gaben bei 18° C. 745 Mm. 18 CCN.

0·3053 Grm. gaben 0·0805 Grm. Platin.

0·2770 Grm. gaben 0·0730 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4 + PtCl_6H_2$
C.....32·82			32·72
H..... 4·02			4·09
Cl .....28·6			29·04
N..... 8·1			7·65
Pt .....26·36		26·36	26·35

Ferrocyanwasserstoffsaures Diäthylanilinazylin.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde durch eine solche von Ferrocyanwasserstoffsäure nach Liebigs Methode bereitet,

gefällt, durch Decantation gewaschen und mit der Pumpe abgesaugt.

Braune rhomboedrische Blättchen mit dem Winkel von 30°. Für die Schwingungen parallel der kürzeren Diagonale dunkel, für dieselben parallel der längeren hellgelbbraun.

0·4539 Grm. gaben geglüht 0·0694 Grm. Fe_2O_3.

	Gefunden	Berechnet für $[(C_{10}H_{14}N_2)_2]H_4FeCy_6$
Fe	10·7	10·4

Pikrat des Dipropylanilinazylins.

Durch Fällen einer kalten alkoholischen Lösung des Azylins mittelst Pikrinsäure, in Alkohol gelöst, erhalten, stellt es orangerothe in kaltem Wasser vollkommen unlösliche Krystalle vor.

0·2006 Grm. gaben 0·3803 Grm. CO_2 und 0·0898 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{36}N_42[C_6H_3(NO_2)_3O_3]$
C	51·7	51·51
H	4·94	5·1

Pikrat des Diamylanilinazylins.

bildet kleine citronengelbe Krystalle die in Alkohol, Wasser sehr schwer löslich sind: ihre Analyse ergab Folgendes:

0·2000 Grm. gaben 0·406 Grm. Kohlensäure und 0·1087 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{52}N_42[C_6H_3(NO_2)_3O]$
C.....	55·36	55·58
H	6·04	6·1

Perjodide.

Dieselben werden durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Base durch eine gleiche Jodlösung erhalten. Meistens metallisch glänzend, zeichnen sie sich durch Dichroismus aus. Ähnliche Verbindungen gehen gewisse Derivate der Ammoniumbasen, z. B

das Tetraäthylammoniumjodur, ein;[1] aber auch Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin etc. bilden analoge Verbindungen, welche Joergensen,[2] der dieselben sehr ausführlich untersucht hat, Acidperjodide genannt hat.

Die Perjodide der Azyline sind in Wasser unlöslich, werden von Alkalien, HgO, Silbernitrat vollkommen zersetzt, indem sich durch Einwirkung der ersteren Jod und jodsaures Kalium bildet und das Azylin regenerirt wird.

Sie sind als Additionsproducte, nicht als Substitutionsderivate der Azyline aufzufassen. (Ob nicht nach dem Vorgange von Joergensen ein Theil des Jod als HJ gebunden ist, mag dahingestellt bleiben.)

1·0025 Grm. Perjodid wurden durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, mit Chloroform das Azylin ausgeschüttelt und die Lösung am Wasserbade in einer tarirten Schale verdunstet.

Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wog 0·464 Grm., dies entspricht 45·95%, während die Formel $2C_{20}H_{28}N_4 + 6J$ 46·28% Azylin verlangt. In der wässrigen Lösung befindet sich Jodkalium mit Kaliumjodat gemengt.

Diäthylanilinazylin-Perjodid.

Das aus Amylalkohol umkrystallisirte Präparat stellt, nach einer Mittheilung von Prof. Schrauf, sehr kleine mikroskopische Flitterchen vor, die unter dem Mikroskop gelegentlich Krystallcontouren zeigen. „Die Form ist ähnlich einer sechsseitigen, nach der Makroaxe verzogenen Tafel trimetrischer Symmetrie. An den kleinsten Flitterchen konnte der Winkel von 60° beobachtet werden. Eine kleine Tafel zeigt eine Bruchfläche mit scharf verlaufender Contour, die gegen die Makroaxe den Winkel von 45° bildete. Überaus wichtig ist an diesem Körper der grosse Unterschied in der Stärke der Lichtabsorption, welche für eine bestimmte Schwingungsrichtung selbst Undurchsichtigkeit des Körpers hervorruft. Und zwar erfolgt das Maximum der Absorption für Vibrationen parallel der Makroaxe. Hier ist der Körper undurchsichtig und tief dunkelschwarzblau. Für Vibra-

[1] Weltzien, Annalen Chem. Pharm. 86, 91.

[2] Journ. f. pract. Chem. 2, 3, 14, 15 N. F.

tionen senkrecht dagegen ist der Körper hell lavendelgrau ins grüne und durchsichtig. Der Strich ist smaragdgrün, der Flächenschiller bläulich violett."

0·3947 Grm. gaben 0·4877 Grm. Kohlensäure und 0·126 Grm. Wasser.

0·2764 Grm. gaben mit Kalk geglüht etc. 0·2777 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{10}H_{14}N_2+6J$
C	33.69	34·04
H	3·54	3.9
J	54·27	54·04

Dipropylanilinazylin-Perjodid.

Prachtvoll violette glänzende Nadeln, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann.

0·2811 Grm. gaben 0·3947 Grm. Kohlensäure und 0·1282 Grm. Wasser.

0·2513 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·2319 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{12}H_{18}N_2+6J$
C	38·2	37·8
H	5·0	4·73
J	49·87	50.06

Dibutylanilin-Perjodid.

Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer.

0·1961 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·1675 Grm. JAg.

	Gefunden	Berechnet für $4C_{14}H_{22}N_2+6J$
J	46·2	46·6

Diamylanilinazylin-Perjodid.

Schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer.

0·246 Grm. gaben 0·3961 Grm. Kohlensäure und 0·1356 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{16}H_{26}N_2+6J$
C	43·9	43·98
H	6·1	5·95

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Azyline.

Zu der Lösung der Base in Eisessig wurde tropfenweise eine wässrige, berechnete Mengen Kaliumnitrit enthaltend, zugesetzt. Die ursprünglich dunkelgrüne Farbe der Lösung geht in eine rothbraune über, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Als wir diesen Versuch mit dem Dimethylanilinazylin anstellten, erhielten wir, nachdem die sauere Lösung mit Soda neutralisirt ward, einen Krystallbrei aus kleinen Nädelchen bestehend. Dieser wurde abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich in diesem Mittel gelöst und mit Ligroin gefällt. Gelbe, stahlblau glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 162 bis 163° C., die sich nicht mit Säuren verbinden und in jeder Beziehung identisch befunden wurden mit dem von Schraube zuerst dargestellten, später von Weber[1] und Wurster[2] genauer studirten Paranitrodimethylanilin.

I. 0·1754 Grm. gaben 0·3738 Grm. Kohlensäure und 0·102 Grm. Wasser.

II. 0·1825 Grm. gaben 0·3898 Grm. Kohlensäure und 0·0964 Grm. Wasser.

0·2243 Grm. gaben bei 22° C. und 733 Mm. 34·5 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

---

[1] Berichte, VII, 714, X, 761.

[2] Ber. 12, pag. 528.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(NO_2)(CH_3)_2N$
	I.	II.	
C.....	58·11	58·15	57·83
H.....	6·4	5·95	6·0
N.....	16·8	—	16·9

Zur Verallgemeinerung dieser Reaction wurde nun auch das Diäthylanilinazylin, genau auf dieselbe Weise, in das bisher noch unbekannte Nitroproduct des Diäthylanilins übergeführt und desshalb mit dem durch Oxydation aus dem Nitrosodiäthylanylin dargestellten Präparat verglichen. Auch hier wurde vollkommene Identität constatirt.

Darstellung des Nitrodiäthylanilins aus Nitrosodiäthylanilin.

Letzteres wurde genau nach den Angaben von Kopp[1] aus salpetrigsaurem Natrium, Salzsäure und Diäthylanilin dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 84° C. Dieses so bereitete Nitrosoderivat wurde in schwefelsaurer Lösung mit berechneten Mengen Kaliumpermanganat versetzt, längere Zeit stehen gelassen und mit Äther ausgeschüttelt, dann aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute: das Gewicht der angewandten Nitrosoverbindung.

Das so erhaltene Präparat zeigte genau den Schmelzpunkt von 76° C., wie das aus Azylin bereitete. Beide krystallisiren in schwefelgelben Nadeln; die schwach blau fluoresciren sind in heissem Alkohol leicht, in Ligroin schwierig löslich.

Prof. Schrauf theilt mir über die Krystallform des aus dem Azylin dargestellten Nitroproducts Folgendes mit:

„Beobachtete Flächen *a* (100), *c* (001), *m* (110), *d* ($10\bar{1}$), *b* (010). Spaltfläche; *ac* sind vorherrschend entwickelt. Monosymmetrisch

$$a : b : c = 1·0342 : 1 : 0·8245 \quad \eta = 99° 27'$$

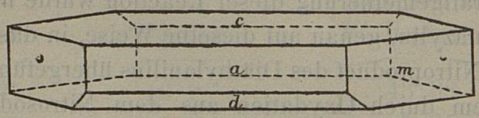
beobachtet:

---

[1] A. Kopp, Ber. 8, 621.

$ac = 80° 33'$
$ad = 51° 6'$
$am = 45° 34'$
$cm = 83° 26'$ gerechnet $83° 24'$.

Fig. 2.



Die Substanz ist schwach dichroitisch; für Schwingungen parallel der Orthoaxe (Kante *ac*) gelbbräunlich, für Schwingungen senkrecht dagegen, lichtschwefelgelb. Axenaustritt nicht beobachtet."

I. 0·1984 Grm. gaben 0·452 Grm. Kohlensäure und 0·1281 Grm. Wasser.

II. 0·2554 Grm. gaben bei 741 Mm. und 20° C. 31 CCN.

III. 0·2429 „ „ „ 749 „ „ 18° „ 31 „

IV. 0·2243 „ „ 0·5072 Grm. Kohlensäure und 0·147 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N$
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	62·1	—	—	61·66	61·85
H	7·1	—	—	7·28	7·21
N	—	14·1	14·5	—	14·3

Die zu den Analysen I und II verwendete Substanz wurde aus dem Azylin durch NHO_2, jene zu den Analysen III und IV aus Nitrosodiäthylanilin durch Oxydation bereitet.

Beide Nitroproducte zeigen einen stärkeren basischen Charakter als jenes des Dimethylanilin, sie geben beide ein krystallisirtes Platinsalz, welches sich in dünnen, säulenförmigen Kryställchen mit Prismenwinkel von 61° ausscheidet und asymmetrisch krystallisirt (Schrauf).

0·3049 Grm. gaben 0·074 Grm. Platin.

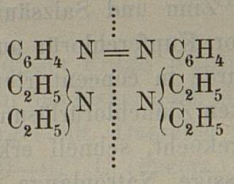
	Gefunden	Berechnet für $2[C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N]+H_2Cl_6Pt$
Pt.....	24·27	24·37

Die Ausbeute an der Nitroverbindung aus Azylin ist, wenn man die Lösung des Kaliumnitrats langsam unter Kühlung einfliessen lässt, eine befriedigende.

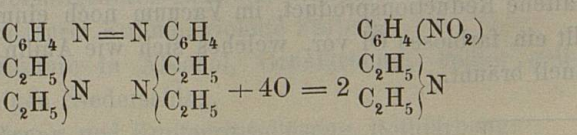
1·9491 Grm. gaben, mit NHO_2 behandelt, nachdem die Flüssigkeit mit Pottasche neutralisirt war, wobei etwas Substanz in die alkalische, stark gelb gefärbte Lösung überging, einen Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet 1·5 Grm. wog. Dies entspricht, da die Theorie 2·5 verlangt, einer Ausbeute von 65·6%.

Die salpetrige Säure wirkt bei dieser Reaction oxydirend, indem sie selbst zu NO reducirt wird; ähnlich wie bei der Reaction auf Protocatechusäure und Brenzkatechin[1] wird ein Aminflügel zum Theil oxydirt zu CO_2 und H_2O und wenig harzigen Producten.

Die Spaltung eines Azylins von nachfolgender Structur



konnte in der Weise vor sich gehen, dass sich 2N loslösen und 2NO, respective $2NO_2$ an ihre Stelle treten, oder dass die doppelte Bindung in der Richtung der punktirten Linie gelöst wird und sich je 2O an 1 Atom N anlagern:



[1] Barth, Monatsh., 1880; Gruber, Sitzb. d. Wien. Akad., 79.

In der That musste, wenn die Reaction nach dieser letzteren Gleichung vor sich ging, bei dem Process kein oder nur eine sehr kleine Menge Stickgas frei werden. In einem mit CO_2 gefüllten Apparat, wo die Säure durch Glühen von Natriumbicarbonat entwickelt wurde, bewerkstelligte man die langsame Zersetzung von 0·5602 Grm. Diäthylanilinazylin durch einen Überschuss von salpetrigsauren Kalium.

Die CO_2 wurde durch Kalilauge in 2 Waschflaschen, das NO durch eine Lösung von 50 Grm. Chromsäure in 100 Grm. verdünnter Salpetersäure[1] absorbirt. Das sich etwa entwickelnde Gas wurde in einem Eudiometer, welches mit einer mit Eisenvitriol gesättigten Lösung gefüllt war, aufgefangen. Wir erhielten eine kaum messbare Menge N anstatt der berechneten 38·5 CC. Hieraus ergibt sich unzweifelhaft, dass sich an den Stickstoff Sauerstoff anlagert, um ein Paranitroderivat zu bilden, was nur erklärt werden kann, wenn sich schon vorher im Azylin der Stickstoff in der Parastellung befand.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand.

Von den Wasserstoffentwicklern benützten wir bald das Zinnchlorür, obgleich Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor, Kupferchlorür auch reducirend wirken. Diäthylanilinazylin wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, mit einer sehr concentrirten Zinnchlorürlösung[2] bis zur Entfärbung versetzt, kurze Zeit gekocht, schnell erkalten gelassen und in concentrirte überschüssige Natronlauge eingegossen, um das Zinnoxyd zu lösen und schliesslich mit Äther extrahirt.

Nach Entfernung desselben erhielten wir eine ansehnliche Menge eines Öls, 91% der theoretischen Ausbeute, welches einen constanten Siedepunkt 260—62° C. (uncorr.) zeigte. Das so erhaltene Reductionsproduct, im Vacuum noch einmal destillirt, stellt ein farbloses Öl vor, welches sich wie Anilin an der Luft schnell bräunt.

---

[1] Böhmer, Zeitschr. f. anal. Chem., 21, 212.

[2] Hierbei bildet sich nicht die geringste Menge Anilin.

0·2823 Grm. gaben 0·7586 Grm. Kohlensäure und 0·2469 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NH)_2(C_2H_5)_2N$
C	73·28	73·6
H	9·71	9·75

Es hatten sich demnach 4H an die beiden Stickstoffatome angelagert, um 2 Moleküle Diäthylparaphenylendiamin zu bilden.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\Big\rangle N = N \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N + 4H = 2 \begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N$$

Indessen hätte die Anlagerung von Wasserstoff die Bildung einer Hydrazoverbindung veranlassen können, die ähnliche Zahlen in der Analyse verlangen würde.

$$\begin{matrix} C_6H_4 - NH - NH\,C_6H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N \qquad N\Big\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Zur Entscheidung dieser Frage wurde aus Nitrosodiäthylanilin mittelst Zinnchlorür das bisher noch nicht bekannte Diäthylparaphenylendiamin dargestellt. Dasselbe zeigte sofort den constanten Siedepunkte 260—62° C. (uncorr.).

Beide Basen, jene aus Azylin wie die aus Nitrosodiäthylanilin zeigten nun gegenüber Sauerstoff und verschiedenen Reagentien vollkommen gleiches Verhalten.

Mit Eisenchlorid Rothfärbung, dann Fällung

„ unterchlorigsauren Natrium, Braunfärbung,

„ chromsaurer Kalium, violette Färbung,

„ Pikrinsäure in Alkohol, Grünfärbung, später gelben körnigen Niederschlag,

„ Jodlösung und Kupfervitriollösung, Rothfärbung.

Zum Behufe weiterer Identificirung stellten wir aus beiden Amidoderivaten verschiedener Abkunft die Platinsalze dar und

verglichen dieselben. Die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid versetzt nach längerer Zeit ein schönes krystallinisches Platinsalz, das langsam auskrystallisirt, rothe, schnell aus der Lösung herausgefallen, gelbe Farbe zeigt.

Prof. Schrauf war so freundlich, uns hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Die Form der vorliegenden Krystalle versinnlicht Fig. 3. Es sind 2 Mm. grosse, sehr dünntafelförmige Individuen von gelbbrauner Farbe und mit theilweise gekrümmten Flächen. Nimmt man die nachfolgenden Indices der Flächen an: $a(100)$, $b(010)$, $p(111)$, $s(13\bar{3})$, $t(10\bar{3})$, so folgt aus den möglichen Beobachtungen:

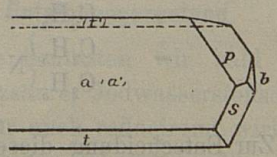
$$at = 62° \; 5'$$
$$ap = 47 \; 45$$
$$as = 75 \; 0$$
$$ps = 61 \; 5$$
$$bs = 38 \; 5$$
$$bp = 51 \; 40$$
$$ts = 58 \; 30$$
$$bt = 96 \; 30$$
$$ab = 92 \; 5$$

Kante $\frac{a}{t} : \frac{a}{s} = 62°$

$$\frac{a}{t} : \frac{a}{p} = 52$$

$$\frac{a}{s} : \frac{a}{p} = 66$$

Fig. 3.



das Parametersystem:

asymmetrisch; $(100)\,(010) = 92° \; 5'$; $(010)\,(001) = 82° \; 30$

$(100)\,(001) = 86 \; 30'$

$$a : b : c = 0{\cdot}94 : 1 : 1{\cdot}58,$$

welches theilweise ähnlich ist jenem des Tetraäthylphenyldiamins.

Auf der Fläche a (100) ist eine der Schwingungsrichtungen, nahe parallel der Kante $\frac{a}{p}$, und bildet mit der Kante $\frac{a}{t}$ den

Winkel 43°. Für diese Richtung ist die Axenfarbe braun, für die darauf senkrechte Richtung ist hingegen der Farbenton hell bräunlich gelb.“

I. 0·3337 Grm. gaben 0·3598 Grm. CO_2 und 0·1272 Grm. H_2O.
II. 0·3244 „ „ 0·4624 „ Chlorsilber.
III. 0·2031 „ „ 0·2913 „ „
IV. 0·3485 „ „ 0·0838 „ Platin.
V. 0·3338 „ „ 0·0802 „ „
VI. 0·2790 „ „ 0·0673 „ „
VII. 0·253 „ „ 0·0603 „ „
VIII. 0·3640 „ „ 0·0873 „ „
IX. 0·3657 „ „ 0·3946 „ CO_2 und 0·1471 Grm. H_2O.
X. 0·2068 „ „ 0·2960 „ Chlorsilber.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	29·4	—	—	—	—	—	—	—	29·43	—
H	4·2	—	—	—	—	—	—	—	4·47	—
Cl	—	35·04,	35·38	—	—	—	—	—	—	35·38
Pt	—	—	—	23·98,	24·03,	24·10,	23·91,	23·93	—	—

Berechnet für
$2[C_6H_4(NH_2)(C_2H_5)_2N]+4HCl+PtCl_4$

29·61
4·19
35·04
23·98

Analysen I bis inclusive VII dieses saueren[1] Platinsalzes wurden mit Präparaten gemacht, die aus dem Azylin, während jene von VIII bis X aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt worden sind.

[1] Dass hier wirklich ein solches Salz vorliegt, wird durch das Verhältniss von Platin zu Chlor bewiesen, welches hier genau 1 : 8, während es in den gewöhnlichen Chloroplatinaten bekanntlich 1 : 6 ist.

Einwirkung der Alkyljodide auf die Azyline.

Dieselbe geht bereits bei 100° C. vor sich, die dunkelgrüne Farbe der Lösung verwandelt sich in eine dunkelrothe, wenn man 1 Molekul der Base mit 4 Molekulen des betreffenden Alkyljodids z. B. Diäthylanilinazylin und etwas Alkohol im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach einigen Stunden erstarrt der Röhreninhalt zu einer festen Masse. Derselbe wird mit der Pumpe abgesaugt, dann in wenig H_2O gelöst und mit Ätheralkohol gefällt. Man erhält das Gewicht des angewandten Anylins oder 33% der theoretischen Ausbeute. Allerdings kann man aus der durch freies Jod braungefärbten Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Ätheralkohol neue Mengen gewinnen, allein die Reinigung ist dann schwierig, und umständlich. Es ist vortheilhafter, die Jodide anzuwenden, als die analogen Bromide oder Chloride, weil die Reinigung von unerquicklichen Nebenproducten noch schwieriger wird.

Der Röhreninhalt wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt, das krystallinische Jodid in Wasser gelöst, mit Ätheralkohol wiederholt gefällt.

I. 0·3843 Grm. gaben 0·499 Grm. CO_2 und 0·185 Grm. H_2O.

II. 0·3976 Grm. gaben 0·516 Grm. CO_2 und 0·1971 Grm. H_2O.

III. 0·3985 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·3971 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2HJ\\N(C_2H_5)HJ\end{matrix}$
	I.	II.	III.	
C.....	35·39	35·49	—	35·3
H.....	5·6	5·38	—	5·48
J.....	—	—	53·93	53·5

Dieses Jodid ist also aus dem Azylin durch Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von Äthylgruppen und Jodwasserstoff entstanden.

Sehr wahrscheinlich bildet sich anfangs ein den Perjodiden ähnlich zusammengesetztes aber unbeständiges Additionsproduct des Azylins mit dem Alkyljodid. Dieses zerfällt nach einiger Zeit in Jodwasserstoffsäure und harzartige Nebenproducte. Wie direct angestellte Versuche nun zeigen, ist die Jodwasserstoffsäure im Stande unter Jodabscheidung die Azobindung zu lösen, so dass sich 2H an den Azylinstickstoff anlagern und zunächst Diäthyl-paraphenylendiamin entsteht:

$$\begin{matrix} C_6H_4\ N{=}NC_6H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N + 4HJ = 4J + 2\begin{matrix} C_6H_4(H_2N) \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N$$

2 Molekül Jodäthyl wirken aber noch weiter ein, so dass schliesslich das Endprodukt das Jodhydrat des Tetraäthyl-phenylendiamins vorstellt.

$$\begin{matrix} C_6H_4(H_2N) \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\rangle N + 2\,C_2H_5J = C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad 2HJ$$

Dieses Jodid bildet ein wirres Krystallaggregat, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, färbt sich unter Jodausscheidung an der Luft violett.

Tetraäthylphenylendiamin.

Diese Base entsteht durch Behandlung des betreffenden Jodids mit Kalilauge.

Man schüttelt mit Äther, entfernt diesen und destillirt. Bei 280° C. (uncorr.) siedet dieselbe und erstarrt im Destillirrohre schon zu schönen Krystallen. Dieselben sind in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin sehr leicht löslich, mussten desshalb aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt werden.

So erhielten wir bei 52° C. schmelzende, sich an der Luft ein wenig bläuende Krystalle.

Wir verdanken Prof. Schrauf folgende Mittheilung über dieselben:

„Von dieser Substanz liegen theils weisse, limpide, papierdünne, bis 1 Cm. grosse Blättchen, theils bräunlich und undurchsichtig gewordene, dicktafelförmige oder, durch das Vorherrschen

der 3 Pinacoide, würfelähnliche Formen vor. Die Ausbildung der Krystalle ist schlecht. Die Mehrzahl derselben hat gestreifte, gekrümmte, vertiefte Flächen; ebene Flächen sind sehr selten. Die Substanz ist wegen ihrer Pseudosymmetrie in morphologischer und optischer Beziehung sehr interessant und zeigt ähnliche Phänomene, wie das bekannte gelbe Blutlaugensalz.

Monosymmetrisch, mit klinoquadratischem Habitus

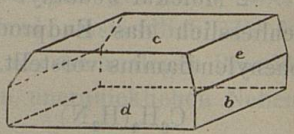
$$\eta = 90° 30' \quad a : b : c = 0 \cdot 99 : 1 : 1 \cdot 833.$$

Beobachtete Flächen:

$$c(001),\ a(100),\ b(010),\ d(201),\ e(011).$$

Fig. 4.

$ed = 74° 50'$ beobachtet.
$ce = 61\ 15$
$ca' = 90\ 32$



Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, die Bissectrix fällt (mit geringer Differenz) mit der Normale auf die Basisfläche $c(001)$ zusammen. Schwache Doppelbrechung negativ. Ausgezeichnete Dispersion inclinée in Verbindung mit $\rho < v$. Im Tageslicht beobachtet, zeigt die vordere (im Intervall (001)(201) $= cd$) Axe eine schmale schwarze Hyperbel; die abgewendete Axe hingegen, die im Intervall (001) ($\bar{1}$00) liegt, ist hingegen farbenprächtiger und der convexe Innenrand der Hyperbel breit blau gesäumt.

Aus den Messungen mit dem Schneider'schen Polarisationsmikroskop folgt für den scheinbaren Axenwinkel in Luft

EE_1 für roth $21° 10'$
EE_1 für blau $22\ 40$

Die Bissectrix für blau ist circa 1° geneigt gegen die Bissectrix für roth, und zwar liegt erstere näher an der blaugesäumten rückwärtigen Axe.

Ausser diesen zweiaxigen Blättchen kommen auch sehr häufig einaxige Krystalle vor. Man findet solche theils unter den papierdünnen Lamellen, theils unter den dicktafelförmigen; ihr Querschnitt ist ebenfalls quadratisch. Sie unterscheiden sich durch

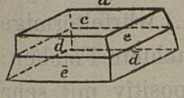
kein besonderes, etwa leicht erkennbares äusseres Merkmal von den zweiaxigen, gleichen denselben vollkommen und ein und derselbe Krystallanschuss aus der Mutterlauge lieferte beide Varietäten.

Die einaxigen Blättchen sind keine einfachen Krystalle, sondern sind entstanden durch Übereinlagerung zweier Individuen in gekreuzter Stellung, so dass die Axen *a* und *b* ihre Stellen tauschen. Das Phänomen gleicht desshalb jenem vollkommen, welches zwei kreuzweise übereinandergelagerte (schwach zweiaxige) Glimmerblättchen zeigen, wenn sich deren Axenebenen unter 90° schneiden.

Für solche kreuzweise Übereinanderlagerung genüge wohl im Allgemeinen für einen klinoquadratischen Körper, dessen Prismenwinkel ∞P nahe 90° ist, das Zwillingsgesetz: Die Prismenfläche ist die Zwillingsebene, die Basis der Juxtapositionsfläche. Drehungswinkel 180°.

Die Austheilung der beobachteten Flächen stimmt jedoch nicht genau mit diesem angedeuteten Gesetze. Unter der zahlreichen zu diesem Behufe untersuchten Blättchen fand sich ein einziges, an dem sich durch Messungen der Aufbau der superponirten Lamellen genau bestimmen liess.

Fig. 5.



Das Blättchen, dessen Form Fig. 5 darstellt, ergab:

$cd = 74^1/_2$ $c\bar{e} = 61°$

$ce = 61°$ $c\bar{d} = 75°$

$c\bar{a}' = 91°$ $\bar{e} : d =$ einspringend 14°.

Die Lage der Fläche $\bar{d}$ stimmt nicht mit dem oben angeführten Zwillingsgesetz, demzufolge $c\bar{d} = 105°$ sein würde. Das einfachste Zwillingsgesetz, welcher sowohl dem optischen Phänomen in der Bildung einaxiger Formen aus zweiaxigen Krystallindividuen, als auch diesen Messungen entspricht, lautet: Zwillingsebene die Basisfläche (001), der Drehungswinkel 90°. Die Substanz reiht sich durch dieses Gesetz jenen Fällen an, in welcher durch Beobachtung nachgewiesen ist, dass der Drehungswinkel für Krystalle $\frac{180°}{1...2...3}$ sein kann. Hier liegt der Fall

$\frac{180°}{2}$ vor, während z. B. den Beobachtungen von Henniges an den Krystallen von Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$ der Drehungswinkel von 60° entsprach.“

Analysen.

I. 0·1543 Grm. gaben 0·432 Grm. CO_2 und 0·15 Grm. H_2O.

II. 0·2071 Grm. gaben 0·579 Grm. CO_2 und 0·2008 Grm. H_2O.

III. 0·307 Grm. gaben bei 20° und 737 Mm. 34 CCN.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	76·35	76·23	76·54	—	76·36
H	10·80	10·77	11·31	—	10·90
N	—	—	—	12·68	12·70

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid. so wird ein gut krystallinischer, hellgelber Niederschlag erhalten, der durch Lösen in heissem HClhaltigen Wasser gereinigt werden konnte. Kleine (1 Mm.) würfelförmige Krystalle von brauner Farbe. Tetragonal; beobachtete Flächen: $c(001)$, $a(100)$ untergeordnet $m(110)$. Einaxig positiv mit sehr schwacher Doppelbrechung (Schrauf).

0·3233 Grm. gaben geglüht 0·0988 Grm. Platin.

0·2994 Grm. gaben 0·293 Grm. CO_2 und 0·1198 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}+2HCl+PtCl_4$
C	46·68	46·66
H	4·2	4·13
Pt	38·86	30·88

Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Tetraäthylphenylendiamins mit $HgCl_2$, so erhält man

eine schöne Krystallisation. Prof. Schrauf theilte mir über das so erhaltene, aber umkrystallisirte Salz folgendes mit: „Von dieser Substanz lagen 1 Mm. kleine, vollkommen durchsichtige, theils grosse, röthlichweisse, halb durchsichtige, unvollkommen und skelettartig entwickelte Krystalle vor. Morphologische Details machen es wahrscheinlich, dass die Substanz asymmetrisch mit Axenwinkel nahe gleich 90° krystallisirt. Den am vorliegenden Materiale möglichen Messungen genügt das Parametersystem:

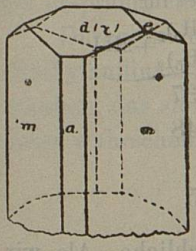
monosymmetrisch

$$\eta = 90° 20' \quad a : b : c = 0 \cdot 8754 : 1 : 0 \cdot 5655.$$

Beobachtete Flächen:

$a\,(100)$, $m\,(110)$, $d\,(101)$, $\tau\,(\bar{1}01)$, $e\,(011)$.

Fig. 6.



	Beob. Mittel	Gerechnet
ad	56°53′	—
$a\tau$	57 22	—
$'mm$	82 24	—
md	65 46	65°44′
$'m'\tau$	66 11	66 4′
me	71 4	70 51
$(010) : e$		60 30

Auf den Prismenflächen sind die Schwingungsrichtungen so orientirt, dass eine derselben nahe der Kante m/e zusammenfällt, die zweite bildet mit der Kante der Prismenfläche einen Winkel von 32 Grad.“

0·381 Grm. gaben, mit CaO geglüht etc., 0·1814 Grm. Hg und 0·3849 Grm. ClAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}+2HCl+2HgCl_2$
Hg.....	47·62	47·9
Cl	25·28	25·32

War nun die vorher beschriebene Base wirklich identisch mit dem tetraäthylirten Phenylendiamin?

Obgleich Hoffmann und später Wurster[1] die methylirten Abkömmlinge des Phenylendiamins untersucht hatten, mussten wir zum Vergleiche das Tetraäthylderivat desselben darstellen. Wir gingen vom Diäthylphenylendiamin aus Nitrosophenylendiamin mittelst $SnCl_2$ bereitet aus, und reinigten dasselbe, wie bereits oben angegeben wurde. 2 Molekule Jodäthyl vereinigen sich schon in der Kälte mit dem Diäthylphenylendiamin, die Reaction wurde bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohre vollendet.

Der feste Röhreninhalt wurde, nachdem er mit Ätheralkohol gewaschen war, aus H_2O umkrystallisirt.

0·2561 Grm. gaben 0·3318 Grm. Kohlensäure und 0·1308 Grm. Wasser. 0·214 Grm. lieferten, mit CaO geglüht, 0·211 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}+2HJ$
C	35·33	35·37
H	5·67	5·48
N	—	—
J	53·28	53·5

Die Ausbeute an diesem Jodid ist eine reichliche. Als wir dieses Jodhydrat mit Kalilauge versetzten, erhielten wir eine Base, die den Schmelzpunkt von 52° C., gleiche Krystallform, Siedepunkt 280° C. (uncorr.) zeigte. Ihr Platinsalz erwies sich mit dem vorhin beschriebenen, aus Azylin dargestellten, identisch. Mit Oxydationsmitteln, wie Jod, chromsaures Kalium, Eisenchlorid etc. Blau- oder Violettfärbung, genau wie mit jener aus dem Azylin bereiteten Base.

0·1878 Grm. gaben 0·5259 Grm. CO_2 und 0·1856 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$
C	76·38	76·36
H	10.9	10·90

[1] Ber. 12.

Chlorhydrat, Pikrat sind gut charakterisirt, konnten aber noch nicht im analysenreinen Zustand erhalten werden.

Perjodid. Man erhält dasselbe durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit 3 Atome Jod, die ebenfalls in Alkohol gelöst sind.

Undurchsichtige, schwarze prismatische Formen in Alkohol schwer löslich.

0·1671 Grm. gaben, mit CaO geglüht, 0·1946 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}+6J$
J.....	62·95	63·39

Durch Alkalien wird Jodkalium und Kaliumjodat gebildet, die ursprüngliche Base regenerirt.

Durch analoge Behandlung unter denselben Umständen von Diäthylanilinazilin mit Jodmethyl wurde ein ähnliches Jodid erhalten, das sich mit Alkalien nicht wohl aber mit Silberoxyd unter wahrscheinlicher Bildung von Ammoniumbasen umsetzt.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3J)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$
	I.	II.	
C.....	33·04	33·15	32·36
H.....	5·4	5·64	4·27
T.....	55·4	—	57·0

Hieraus geht hervor, dass dieses Jodid trotz wiederholter Krystallisation noch nicht rein erhalten wurde, ebenso liefern die Analysen des entsprechenden Pikrats noch kein befriedigendes Resultat.

Dimethylanilinazylin mit Jodäthyl liefert ein Jodid, welches mit Kalilauge in eine bei 275° C. siedende luftbeständige Base verwandelt wird.

Dipropylanilinazylin mit Jodäthyl gibt ein in kleinen Nadeln anschiessendes Jodid, das durch Alkalien in ein bei 295—300° C. (uncorr.) siedendes Öl zersetzt wird, welches auch bei gewöhnlicher Temperatur seine Consistenz beibehält.

Versuchen wir nun, aus den mitgetheilten Thatsachen einen Schluss auf die Constitution der Azyline zu ziehen, so drängt sich mit logischer Nothwendigkeit die Ansicht auf, dass der N in diesen Derivaten die Parastellung einnimmt, was durch die noch nicht veröffentlichten Resultate neuerer Oxydationsversuche mit MnO_2 und SO_4H_2 bestätigt wird, also

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]N & = & N[1] \\ [4]N(C_2H_5)_2 & & N(C_2H_5)_2[4] \end{cases} C_6H_4$$

Als Ausgangspunct wäre in dieser Reihe das noch unbekannte symmetrische Paradiamidoazobenzol anzusehen:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]N = N[1] \\ [4]NH_2 \quad NH_2[4] \end{cases} C_6H_4$$

welches nach Einführung der Alkylreste in beide Amidogruppen die Azyline liefern sollte.

Ob nun dieses Paradiamidoazobenzol aus dem Diphenin, welchem nach A. W. Hoffmann bekanntlich folgende Structurformel zukömmt:

$$C_6H_4 \begin{bmatrix} [1]NH & -HN[1] \\ [4]NH_2 & H_2N[4] \end{bmatrix} C_6H_4$$

oder aus Dinitroazobenzol dargestellt werden kann, soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Über das Pyrenchinon.

I. Abhandlung.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1883.)

Gräbe, welcher im Jahre 1871 das Pyren im höchst siedenden Theile des Steinkohlentheeres entdeckte, hat bereits das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes gegen Chromsäure untersucht. Er fand,[1] dass bei entsprechender Behandlung mit diesem Reagens ein Körper erhalten werde, der die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2$ hat, welcher also zu dem Pyren $C_{16}H_{10}$ in derselben Beziehung steht, wie Anthrachinon zum Anthracen. Diesen Angaben Gräbe's stehen die Resultate einer Untersuchung von E. Hintz,[2] in dem Strassburger Universitätslaboratorium ausgeführt und als Dissertation im Drucke erschienen, widersprechend gegenüber. Hienach bilden sich bei der Oxydation des Pyrens zwei Verbindungen, von denen keine das zu erwartende Pyrenchinon wäre. Die beiden Substanzen lassen sich dadurch von einander trennen, dass man das Oxydationsproduct anhaltend mit kohlensaurem Natrium in der Kälte extrahirt, in welchem Einer der beiden Körper löslich, der Andere unlöslich ist. Dem in kohlensaurem Natrium unlöslichen Körper, welcher nach entsprechender Reinigung rothe verfilzte Nadeln von den äusseren Eigenschaften eines Chinons darstellt, soll die Formel $C_{12}H_6O_2$[3] zukommen. Von dieser Substanz wurde ein Nitro- und ein Bromproduct dargestellt, deren Zusammensetzung nicht jener von

---

[1] Annal. d. Chem. et Pharm. 158, pag. 295.

[2] Beiträge zur Kenntniss des Pyrens und seiner Derivate, Inaugural-Dissertation. Strassburg, 1878. bei Heitz.

[3] Nach vier mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen.

Derivaten des Oxydationsproductes $C_{12}H_6O_2$ entsprach. Der in kohlensaurem Natrium lösliche Theil hätte nach den Analysen von Hintz die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$. Es ist eine gelbe krystallinische Substanz. Die Angabe Hintz', dass der rothe Körper $C_{12}H_6O_2$ bei weiterer Oxydation mit Chromsäuregemisch in die gelbe Verbindung $C_{15}H_6O_4$ übergehe, rechtfertigte wohl die Ansicht, dass mindestens Eine der von Hintz aufgestellten Formeln falsch sein müsse.

Zur Darstellung des Pyrenchinons wurde zuerst genau nach der Vorschrift Hintz' verfahren, was die relativen Mengen der dabei verwendeten Substanzen betrifft; nur habe ich jede einzelne Operation mit 10 Grm. Kohlenwasserstoff ausgeführt, während der genannte Chemiker nur 5 Grm. auf einmal verarbeitete. Nach mehrfacher Abänderung der Mischungsverhältnisse hat sich Nachstehendes als das Vortheilhafteste erwiesen: 10 Grm. feingeriebenes Pyren auf 15 Grm. Bichromat und 110 Grm. einer mit ihrem fünffachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure. Das Gemische wurde am Sandbade erwärmt, und nachdem die Einwirkung sich gemässigt hatte, am aufsteigenden Kühler etwa eine Stunde gekocht, schliesslich in Wasser gegossen und das ziegelrothe Oxydationsproduct von der Chromalaunlösung abfiltrirt und gewaschen. Es wurde hierauf in einem beinahe ganz gefüllten Kölbchen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter kohlensaurer Natronlösung behandelt, welche, so lange noch etwas in Lösung ging, alle 24 Stunden erneuert wurde. Das verschlossene Kölbchen wurde häufig durchgeschüttelt; trotzdem war immer 30—40malige Extraction erforderlich, bis aus der angesäuerten Lösung keine Abscheidung von in kohlensaurem Natrium löslichem Oxydationsproducte zu bemerken war. Erst wenn dies erreicht war, wurde zur Reinigung des in Sodalösung nicht Aufgenommenen durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Entfärben mit Thierkohle geschritten.

I. In kohlensaurem Natrium unlösliches Oxydationsproduct.

Die Lösung des Rohproductes der Oxydation, in Eisessig war in der Regel sehr dunkel braun gefärbt, so dass sie selbst in dünnen Schichten undurchsichtig war; in diesem Zustande war auch beim Erkalten der Lösung die Abscheidung eine geringe

und es musste häufig ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt werden, um eine ausgiebige Krystallisation zu erhalten, obwohl die Lösung nicht leicht und nur bei anhaltendem Kochen am aufsteigenden Kühler erfolgt war. Die Krystallisationen bestanden in der Regel aus zusammenhängenden Krusten, die braun bis schwarz gefärbt waren und oft schon mit freiem Auge, immer mit dem Mikroskope erkennen liessen, dass mehr oder weniger Pyren noch unoxydirt geblieben war. Häufig bestanden die ersten Krystallisationen auch aus kleinen kugelförmigen Aggregaten, die lose neben einander lagen und eine auffallende Härte zeigten. Brachte man einen Tropfen der heissen Eisessiglösung auf den Objectträger, so konnte man dann durch das Mikroskop die Ausscheidung solcher vollkommen runder kugliger Gebilde, neben den für Pyren charakteristischen rombischen Blättchen beobachten. Wurde nun eine solche Krystallisation aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, so zeigte sich die fortschreitende Reinheit der Substanz nach den aufeinanderfolgenden Auflösungen daran, dass die Pyrenkrystalle immer in relativ geringerer Anzahl auftraten und dass die erwähnten kugeligen Aggregate eine zuerst zackige Begrenzung hatten, später als sternförmig gruppirte Nadeln erschienen und schliesslich als büschelförmig angeordnete gekrümte Nadeln auskrystallisirten und zwar in der Weise, dass immer je zwei solcher Büschel, mit ihrer schmalen Seite sich berührend, symmetrisch gegen einander gestellt waren. Da die Substanz nicht durch den Schmelzpunkt auf ihre Reinheit geprüft werden konnte, sie schmilzt nämlich nicht ohne Zersetzung, so musste man sich durch die Analyse von ihrer Reinheit überzeugen. Zur Analyse wurden nur Präparate verwendet, welche unter dem Mikroskope das beschriebene, von Pyrenkrystallen freie Bild zeigten. Trotzdem wurden sehr häufig Zahlen erhalten, welche entweder mehr oder auch weniger Kohlenstoff enthielten, als jene Präparate, welche eine Reihe von gut unter einander übereinstimmenden procentischen Werthen geliefert hatten. Wenn solche Präparate einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisiren aus Eisessig mit Thierkohle unterzogen und dann wieder analysirt wurden, so hatten sie oft schon eine der erwähnten Reihe entsprechende Zusammensetzung, oder diese hatte sich mindestens im Sinne einer Näherung an dieselben

geändert. Da sich das mikroskopische Bild hierdurch auch nicht als verlässliches Kriterium für die Reinheit der Substanz erwiesen hatte, vielmehr, sowohl bei makro- wie mikroskopischer Betrachtung vollkommen einheitlich erscheinende Substanzen häufig als noch unrein erkannt worden waren, so ergab sich daraus die Nothwendigkeit, eine grosse Anzahl von Analysen auszuführen, und zur Darstellung von Derivaten nur analytisch rein befundene Substanz zu verwenden. Alle in dieser Arbeit angeführten Verbrennungen sind nach der Methode von Kopfer ausgeführt und habe ich, lange bevor Demel empfohlen hatte, schwer verbrennliche Körper im Schiffchen mit Platinmoor zu bedecken, mit gutem Erfolg platinirten Asbest verwendet.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

			Kohlensäure		Wasser
I.	0·2342	Grm. Substanz gaben	0·7098	Grm. und	0·0752 Grm.
II.	0·2626	„ „	0·7988	„	0·0918
III.	0·2600	„ „	0·7847	„	0·0832
IV.	0·2482	„ „	0·7500	„	0·0810
V.	0·2331	„ „	0.7092	„	0·0798
VI.	0·2260	„ „	0·6867	„	0·0740
VII.	0·2501	„ „	0·7570	„	0·0764
VIII.	0·2313	„ „	0·7035	„	0·0783
IX.	0·1310	„ „	0·3966	„	0·0486
X.	0·2312	„ „	0·6983	„	0·0808

In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	82·66	82·96	82·31	82·41	82·97	82·86	82·58	82·94	82·19	82·37
H	3·56	3·38	3·53	3·62	3·80	3·63	3·60	3·75	4·12	3·88.

Im Mittel gefunden:

C.... 82·62
H.... 3·69

Dies stimmt in sehr befriedigender Weise mit der procentischen Zusammensetzung von Gräbe's Pyrenchinon, welchem nachstehende Zahlen entsprechen:

$C_{16}H_8O_2$

C.... 82·75
H.... 3·45

Unter den zahlreichen Analysen von anscheinend reinem Chinon (ich habe deren über 30 ausgeführt) ergaben einige einen Procentgehalt an Kohlenstoff, welcher hinter demjenigen des Pyrenchinons um nahezu 2% zurückstanden; ich hebe aber ausdrücklich hervor, dass die gefundene Zahl für Kohlenstoff nie einen so niederen Werth erreichte, wie er dem angeblich von Hintz entdeckten Körper $C_{12}H_6O_2$ zukommt. Die Vermuthung, dass Hintz seine vier Analysen mit Substanzen von nahezu gleichem Grade der Unreinheit ausgeführt hat, gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, nachdem es mir gelungen ist, nachzuweisen, dass solche kohlenstoffärmere Fractionen nach weiteren Reinigungsversuchen einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigten; so ist beispielsweise die Analyse IX mit einer Substanz ausgeführt, welche durch Umkrystallisiren von drei vereinigten Fractionen (von verschiedenen Darstellungen stammend), die bei der Analyse C... 80·80, 80·79 und 80·95, H... 3·82, 3·48 und 3·57 geliefert hatten, erhalten worden war. Als weiteren Beleg für die Reinheit meiner Substanzen will ich auch noch mittheilen, dass ich mehrmals Analysen von Fractionen, die nacheinander aus derselben Lösung auskrystallisirt waren, ausgeführt habe, welche unter einander übereinstimmende Resultate gegeben haben, so ist dies bei den mit III und IV und mit V und VI bezeichneten Analysen der Fall gewesen.

Ich habe es auch versucht, zur Darstellung von Pyrenchinon statt des Chromsäuregemisches freie Chromsäure anzuwenden und diese in eisessigsaurer Lösung auf den ebenfalls in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff einwirken zu lassen. Die Oxydation ist in dieser Weise durchgeführt, eine vollständigere, es bleibt weniger Pyren unangegriffen, hingegen ist das entstandene Oxydationsproduct viel unreiner und die Reindarstellung des Chinons noch viel schwieriger. Der Gedanke, es könnte eine vollständige Oxydation erreicht werden, ohne Bildung grösserer Mengen verunreinigender Nebenproducte, wenn es gelänge die Operation in der Weise auszuführen, dass der Kohlenwasserstoff in Lösung

gebracht und durch successive zu zersetzendes Kaliumbichromat oxydirt werde, veranlasste mich zu folgendem Versuche:

10 Grm. Pyren wurden in Eisessig gelöst und in die kochende Lösung in kleinen Portionen 15 Grm. Kaliumbichromat eingetragen. Nach vollständiger Reduction wurde ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oxydationsproduct abfiltrirt und gewaschen und wie oben gereinigt. Da das Resultat kein auffallend günstigeres war, bin ich zu dem zuerst angegebenen Verfahren zurückgegangen, um so eher als die Abscheidung des Oxydationsproductes beim Verdünnen der essigsauren Lösung in so ausserordentlich feinem Zustande erfolgt, dass das Filtriren und Waschen nicht ohne Schwierigkeiten ist.

Das reine Pyrenchinon ist ein Haufwerk schöner Nadeln, deren Farbe je nach ihrer Dicke gelb bis roth ist. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung und sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt; selbst wenn man die Sublimation in einem evacuirten Kolben, der durch ein Oelbad vorsichtig erwärmt wird, vornimmt, geht der grössere Theil verloren; das so erhaltene Sublimat besteht aus schönen, dunkelbraunen Nadeln, mit metallisch grünem Reflex. Das Chinon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Aceton) nur spurenweise löslich, Xylol nimmt bei Kochhitze etwas mehr davon auf, nur heisser Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel dafür. In Übereinstimmung mit Gräbe[1] habe ich gefunden, dass Pyrenchinon sich in Natriumbisulfit löst; dies geschieht übrigens erst beim Erwärmen und besonders dann leichter, wenn das fein geriebene Chinon früher mit Alkohol befeuchtet worden ist.

Die noch pyrenhaltigen Fractionen der zahlreichen Darstellungen wurden in Quantitäten von 25 Grm. mit 20 Grm. Bichromat und der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure nochmals oxydirt, und das Oxydationsproduct, wie oben beschrieben wurde, bis zur Erschöpfung mit Sodalösung extrahirt schliesslich mit Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Es wurden daraus noch beträchtliche Mengen Chinon erhalten, deren Reinigung aber noch häufigeres Umkrstallisiren erfor-

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. VII, pag. 785.

derten. Die letzten Mutterlaugen wurden vereinigt, sie enthielten relativ geringe Mengen Chinon, obwohl sie sehr dunkel gefärbt waren, dagegen neben viel Pyren noch einen stark färbenden Körper. Der Eisessig wurde zum grössten Theile abdestillirt und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt. Es entsteht hierdurch eine dunkel fleischrothe Fällung, die abfiltrirt und gewaschen wurde; dieselbe vorzugsweise aus unangegriffenem Kohlenwasserstoff bestehend, wurde neuerdings nach der bekannten Vorschrift auf Chinon verarbeitet. Das Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwarzbraune amorphe Masse, die vorläufig noch nicht untersucht worden ist, welche aber wahrscheinlich die Ursache des zu niederen Kohlenstoffgehaltes ist, welchen Hintz bei seinen Substanzen fand und den ich selbst bei meinen noch nicht ganz reinen Präparaten erhalten habe. Diese Lücke soll demnächst ausgefüllt werden.

Verhalten des Pyrenchinons bei der Destillation über Zinkstaub, über Natronkalk und über Ätzkalk.

3 Grm. Pyrenchinon wurden mit der 20fachen Menge Zinkstaub innig gemischt in eine Röhre gefüllt, noch etwas reiner Zinkstaub vorgelegt und die ganze Röhre, während ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffes durchgeleitet wurde, auf einmal erwärmt; die Hitze wurde in der ganzen Ausdehnung der Röhre allmälig und gleichmässig gesteigert, bis das Auftreten dichter Dämpfe den Beginn der Reaction anzeigte. Es wurde auf diese Weise erreicht, dass die Reduction bei möglichst niederer Temperatur stattfand. Das Destillat bestand aus einem gelben, sehr schnell festwerdenden Öle, welches auf einer Thonplatte von etwas schmierigen Producten befreit, dann mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Auskrystallisirte wurde in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure in Alkohol zusammengebracht, worauf sofort die Abscheidung rother Krystallnadeln erfolgte, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Pyrenpikrinsäure (222°) hatten. Nach dem Zerlegen dieser Verbindung mit Ammoniak schoss der Kohlenwasserstoff aus alkoholischer Lösung in den für Pyren charakteristischen Formen an und verflüssigte sich bei 147—48° (reines Pyren 148—49°). Es ist also Gräbe's Angabe, wonach Pyrenchinon durch glühenden Zinkstaub redu-

cirt wird, vollkommen richtig, hingegen hat Hintz wahrscheinlich die Reduction seines Oxydationsproductes, welches, wenn es wirklich nichts Anderes als unreines Pyrenchinon ist (woran kaum zu zweifeln), ebenfalls Pyren hätte liefern sollen, bei zu hoher Temperatur eingeleitet und deshalb nur ganz geringe Mengen schmieriger Zersetzungsproducte erhalten, während die Hauptmasse verkohlte. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist zwar keine glänzende zu nennen, doch habe ich aus den angewendeten 3 Grm. Chinon immerhin etwas über 0·5 Grm. Pyren erhalten.

Das von Gräbe[1] entdeckte interessante Verhalten mancher Chinone, wie jenes des Phenanthren's, des Anthracens und des Chrysens, bei der Destillation über glühenden Natronkalk, welches sich in vielen Fällen geeignet erwies, einen Einblick in die Constitution der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu bieten, war von dem genannten Forscher auch schon auf Pyrenchinon angewendet worden. Es konnte jedoch damals nicht mehr constatirt werden, als dass hiebei ein fester Körper gebildet werde. Ich habe diesen Versuch, der mir von besonderer Wichtigkeit zu sein schien, wiederholt, und gefunden, dass der feste Körper, welcher sich condensirt, der Hauptmenge nach jedenfalls Pyren ist. Dass nicht etwa ausserdem noch andere Substanzen in geringer Menge gebildet werden, möchte ich nicht behaupten, da ich den Versuch mit nur $1^1/_2$ Grm. Chinon ausgeführt habe. Ganz dasselbe Resultat wurde erhalten, als statt des Natronkalkes Ätzkalk genommen wurde. In beiden Fällen wurde die Bildung von Pyren durch Darstellung der Pikrinsäureverbindung constatirt.

Verhalten des Pyrenchinons in der Kalischmelze.

Trägt man Pyrenchinon in schmelzendes Ätzkali ein, so löst es sich bald auf; die Schmelze färbt sich dunkelroth und hat einen sehr starken metallisch grünen Reflex. Es wurde so lange erwärmt, bis deutlich Wasserstoff sich entwickelte. Die angesäuerte Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten eine braunschwarze amorphe weiche Masse zurückliess, die nicht untersucht worden ist, da hiezu das Materiale

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch., VI, 66.

unzureichend war. Es wurde nur constatirt, dass dieselbe theilweise in kohlensaurem Natrium löslich ist und daraus in schmutzig graugelben Flocken durch Säuren wieder fällbar ist. Es scheint also hier die Bildung einer Säure stattgefunden zu haben, neben der von Pyrenhydrochinon, welch letzteres aus dem metallischen Reflex der mit rother Farbe löslichen Schmelze mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden dürfte, wenn man den vorliegenden Beobachtungen die von Gräbe und Liebermann bei dem analogen Versuche mit Anthrachinon an die Seite stellt. Jedenfalls soll auch dieser Gegenstand weiter verfolgt werden.

Einwirkung von Brom auf Pyrenchinon.

Eine Lösung von reinem Pyrenchinon in Eisessig wurde mit Brom versetzt; die Lösung wurde am aufsteigenden Kühler gekocht, wobei unter Entweichen von Bromwasserstoff ein rothbrauner körnig krystallinischer Niederschlag ausfällt. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde er wiederholt mit Eisessig ausgekocht. Es bleibt dann ein chocoladefarbiges krümmliches Pulver zurück, welches bei 310° noch nicht schmilzt und dem nach der Analyse die Formel eines Dibrompyrenchinons zukommt.

0·4153 Grm. Substanz gaben 0·4076 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6Br_2O_2$
Br....	41·75	41·03

Die essigsauren Mutterlaugen wurden concentrirt, das beim Erkalten zuerst Auskrystallisirende entfernt, hierauf noch weiter eingeengt und das Auskrystallisirende nach dem Abfiltriren aus heissem Eisessig umkrystallisirt; das beim Erkalten sich abscheidende schon rothe, jedoch nur undeutlich krystallinische Pulver ist Dibrompyrenchinon.

0·3051 Grm. Substanz gaben 0·3662 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_5Br_3O_2$
Pr.....	51·07	51·17.

Hintz hat bei Einwirkung von Brom auf die heisse Eisessiglösung des Körpers $C_{12}H_6O_2$ die Bildung eines Bromproductes mit 56·27% Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung beobachtet; aus der vollständigen Analyse dieser Verbindung konnte keine Formel abgeleitet werden, welche in Beziehung zu dem Körper $C_{12}H_6O_2$ gebracht werden könnte; ebenso wenig lässt sich aber eine solche ableiten, unter der Voraussetzung Hintz', bromhältiger Körper sei ein Derivat des Pyrenchinons gewesen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrenchinon.

Die hier mitzutheilenden Beobachtungen sind durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten und werden nur als vorläufige mit aller Reserve gegeben, nachdem die Untersuchung fortgesetzt werden soll, eine ausführliche Publication über diesen Gegenstand wegen der grossen Schwierigkeit der Gewinnung reinen Pyrens sowohl, wie des Chinons daraus, aber noch ziemlich lange ausstehen dürfte.

Es wurde Pyrenchinon, so wie es Hintz mit der Verbindung $C_{12}H_6O_2$ gethan, mit verdünnter Salpetersäure (ein Theil concentrirte und zwei Theile Wasser) am Rückflusskühler gekocht, wobei es sich vollkommen unter Entwicklung rother Dämpfe löste. Beim Erkalten wurden hellcitronengelbe mikroskopische Kriställchen ausgeschieden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure nahezu dieselbe Zusammensetzung hatten, wie das von Hintz aus seinem chinonartigen Körper $C_{12}H_6O_2$ auf demselben Wege erhaltene Product.

I. 0·2655 Grm. Substanz gaben 0·5812 Grm. Kohlensäure und 0·0448 Grm. Wasser.

II. 0·4024 Grm. Substanz gaben bei B = 743·7 Mm. und t = 23°, 18·5 C. C. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden (Goldschmiedt)		(Hintz)
	I	II	
C.....	59·70	—	59·21
H.....	1·89	—	2·10
N.....	—	5·08[1]	4·31

[1] Der Stickstoffgehalt dürfte etwas zu hoch sein, da das zur Kohlensäureentwicklung verwendete Mangancarbonat, welches zu einer grösseren

Es ist mir nicht gelungen, aus diesen Zahlen eine Formel abzuleiten, die das vorliegende Nitroproduct als ein durch Substitution von Wasserstoff im Pyrenchinon Entstandenes anzusehen, gestatten würde. Es ist wahrscheinlich, dass ein an Kohlenstoff ärmeres Molekül durch Abspaltung gebildet worden ist. Am besten würde den gefundenen Zahlen die Formel $C_{14}H_5[NO]_2O_4$ entsprechen, welche C = 59·36, H = 1·77 N = 4·94 verlangt.

Die Deutung dieser Formel zu versuchen wäre verfrüht, da die Zusammensetzung der Nitroverbindung selbst noch weiterer analytischer Controlle bedarf. Indem ich mir die ausführlichere Besprechung dieser Verbindung für eine nächste Abhandlung vorbehalte, will ich nur erwähnen, dass dieselbe in kohlensauren Alkalien löslich ist, ja im Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Barium gekocht, selbst dieses zu zersetzen vermag.

Eine andere Verbindung erhält man, wenn man Pyrenchinon mit einer mit dem zweifachen Volum Eisessig verdünnten Salpetersäure behandelt. Beim Kochen entweichen rothe Dämpfe, nach dem Erkalten krystallisirt zuerst etwas einer hellcitronengelben Substanz, wahrscheinlich die oben beschriebene Nitroverbindung, später schöne rothe, verfilzte Nadeln aus. Diese sind in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich und scheiden sich daraus sehr schön in glänzenden rothen Nadeln ab; sie wurden wiederholt umkrystallisirt und nach dem Trocknen der auch unter dem Mikroskope vollkommen homogen aussehenden Substanz bei 140°, analysirt.

I. 0·1987 Grm. Substanz gaben 0·4367 Grm. Kohlensäure und 0·0450 Grm. H_2O.

II. 0·3309 Grm. Substanz gaben bei B = 735·4 und t = 20° 34 C. C. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden	
	I	II
C.....	59·94	—
H.....	2·51	—
N.....	—	11·37.

Anzahl von Stickstoffbestimmungen, welche immer etwas zu hohen Stickstoffgehalt ergaben, gedient hatte sich, nachträglich geprüft, als Spuren von Stickstoff enthaltend erwies.

Auch hier soll vorläufig von der Aufstellung einer Formel abgesehen werden, nachdem ich nicht mehr genügendes Materiale besass, um obige Zahlen durch weitere Analysen zu controlliren und nur beiläufig erwähnt werden, dass eine Molekularformel mit 14 C. sich obiger Analyse am besten anpassen würde; $C_{14}H_6[NO_2]_2$ verlangt C = 59·50, H = 2·48 N = 11·57.

Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pyrenchinon.

5½ Grm. Pyrenchinon wurden mit 11 Grm. Zinkstaub und 40 Grm. mit dem fünffachen Gewichte Wassers verdünntem Ammoniak zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet Einwirkung statt, daran erkennbar, dass sich das Chinon auflöst und die Flüssigkeit röthlich violett fluorescirend wird. Die Lösung ist sehr luftempfindlich und färbt sich an der Oberfläche tief dunkelroth. Unter wiederholtem Zusatz von verdünntem Ammoniak wurde etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht, bis die Flüssigkeit gelb geworden war, und dann unter Luftabschluss in mit dem dreifachen Volum Wasser ver dünnte Salzsäure filtrirt. Es scheidet sich ein hellgelber Niederderschlag ab, der schnell filtrirt und gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt und diese Operation, immer unter Luftabschluss, nochmals wiederholt. Die alkoholische Lösung zeigte eine sehr starke, dunkelblaue Fluorescenz. Die Filtration wurde in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt und der gelbe krystallinische Körper im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte, dass ihm die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$ zukommt.

I. 0·2680 Grm. Substanz gaben 0·8087 Grm. Kohlensäure und 0·1064 Grm. Wasser.

II. 0·2792 Grm. Substanz gaben 0·8360 Grm. Kohlensäure und 0·1120 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2$
	I	II	
C.....	82·29	81·66	82·05
H.....	4·41	4·45	4·27

Das Pyrenhydrochinon geht sehr leicht in Pyrenchinon über, schon beim Stehen seiner Lösung scheidet sich Letzteres unter vorangehender Rothfärbung der Flüssigkeit in Gestalt rother Flocken ab, noch schneller erfolgt die Abscheidung beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft, augenblicklich nach Zusatz von etwas Eisenchlorid. Ein auf letzterem Wege gewonnenes Präparat wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 140°, analysirt; es hatte die Zusammensetzung des Pyrenchinons.

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·7009 Grm. Kohlensäure und 0·0800 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_2$
C.....	82·75	82·75
H.....	3·84	3·45

Die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ Pyrenhydrochinon, welche in ähnlicher Weise aus Pyrenchinon dargestellt worden ist, wie seinerzeit Gräbe und Liebermann[1] Anthrahydrochinon aus Anthrachinon erhalten hatten, konnte wie dieses die zwei Wasserstoffe in verschiedener Weise gebunden haben. Die Frage, ob dem Anthrahydrochinon $C_{14}H_{10}O_2$, die Constitutionsformel $C_{14}H_9\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$ oder $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ zukomme, zu lösen, wurde erst viel später von Liebermann[2] versucht. Es gelang dies bekanntlich nicht mit Sicherheit für das Anthrahydrochinon selbst, da dieses bei der Acetylirung manchmal Producte von der Zusammensetzung eines Monacetates, aber auch wieder solche, denen die Procentzahlen eines Diacetates zukamen, lieferte. Zu sicherem Aufschluss führte die Untersuchung des aethylirten, beziehungsweise amylirten Reductionsproductes des Anthrachinons, wonach festgestellt wurde, dass diese nach der Einführung eines Alkyls keine Hydroxylgruppe mehr enthalten, so dass ihnen die Formel $C_{14}H_9\left\{\begin{matrix}O\\OR\end{matrix}\right.$ zugesprochen werden musste.

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. III, pag. 636.

[2] Ebendaselbst XIII, pag. 1596.

Das Pyrenhydrochinon nimmt, wie aus Nachstehendem ersichtlich, zwei Acetyle auf, es musste also wenigstens in dem von mir beobachteten Falle, zwei Hydroxylgruppen enthalten haben und die Formel $C_{16}H_8\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ besitzen, womit natürlich nicht behauptet werden soll, dass nicht auch beim Pyrenchinon unter Umständen die Reduction in anderer Weise verlaufen könnte, so dass ein den Oxanthranolen entsprechender Körper entstehen könnte.

Diacetylpyrenhydrochinon. Pyrenhydrochinon wurde etwa zwei Stunden mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht, die Masse dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und gewaschen. Der Filterrückstand besteht aus schönen, stark glänzenden, aber noch violett gefärbten Blättchen. Es wurde in Benzol gelöst, wobei ein geringer schwarzer Rückstand bleibt, mit Kohle entfärbt und im Vacuum krystallisiren gelassen. Es scheidet sich ein deutlich krystallinisches glitzerndes Pulver ab, das nur sckwach gelblich gefärbt ist, bei 166—67° schmilzt und in Benzol, Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich ist. Schmilzt man eine Probe desselben mit Ätzkali, so kann man dieselben Erscheinungen beobachten, wie beim Verschmelzen des Pyrenchinons.

0·2410 Grm. Substanz gaben 0·6639 Grm. Kohlensäure und 0·0939 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_2[C_2H_3O]_2$
C.....	75·13	75·47
H.....	4·33	4·40

Durch die in dem Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen ist somit vor Allem mit vollkommener Sicherheit festgestellt worden, dass das Pyren bei der Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen zwei Sauerstoffatome bindet, dass es sich also ganz ähnlich verhält wie Napthalin, Anthracen, Phenanthren, Idryl etc., das heisst ein Chinon bildet, wie dies ja schon von Gräbe vor langer Zeit beobachtet worden ist. Das

von Hintz über diesen Gegenstand Mitgetheilte muss als durchaus irrthümlich hingestellt werden. Für die Richtigkeit der Formel $C_{16}H_8O_2$, als derjenigen des primären Oxydationsproductes des Pyrens stimmen nicht allein die zahlreichen zu derselben führenden Analysen, sondern auch die verhältnissmässig leichte Reducirbarkeit zu Pyren durch Zinkstaub, beziehungsweise Natronkalk und Ätzkalk in der Glühhitze, ausserdem die Zusammensetzung der zwei Bromsubstitutionsproducte und des Pyrenhydrochinons. Die beiden beschriebenen Nitroverbindungen sind jedenfalls nicht als Substitionsproducte des Pyrenchinons aufzufassen; deren eingehendere Untersuchung soll feststellen, ob dieselben in naher Beziehung zu dem in kohlensaurem Natrium löslichen Oxydationsproducte des Pyrens stehen und vielleicht aus diesem selbst durch Einwirkung von Salpetersäure zu erhalten sind.

II. In kohlensaurem Natrium lösliches Oxydationsproduct.

Die aus dem Rohoxydationsproducte des Pyrens durch Behandlung mit kohlensaurem Natrium in der Kälte erhaltenen Lösungen waren bei den verschiedenen Darstellungen gelb bis nahezu braun gefärbt und dem entsprechend mehr oder weniger stark grün fluorescirend. Beim Ansäuern mit Salzsäure, was immer sofort nach dem Abfiltriren geschah, fällt ein rothbrauner flockiger Niederschlag heraus, derselbe wurde von einer grossen Anzahl von Operationen vereinigt, filtrirt, gewaschen nochmals in kohlensaurem Natrium gelöst, von sehr geringen Mengen Unlöslichem getrennt und der Körper wieder durch Säure ausgefällt. Es ist mir nicht gelungen, aus den geringen Mengen (2—3 Grm.), die ich auf diese Weise als Nebenproduct der Pyrenchinondarstellung gewonnen hatte, die Substanz in so reinem Zustande darzustellen, wie Hintz, da ich immer nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen aus Eisessig und auch bei Anwendung von Thierkohle in nicht erheblich hellerer Farbe erhalten habe. Besser gelang dies, als ich reines Pyrenchinon mit dem oben angeführten Oxydationsgemisch bis zur vollständigen Reduction des Letzteren kochte. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtrirt, gewaschen und der noch sehr viel Chinon enthaltende Niederschlag mit kohlensaurem Natrium wie gewöhnlich extrahirt. In diesem Falle waren die Lösungen hellgelb

gefärbt, nur wenig fluorescirend. Die daraus durch Salzsäure fällbaren Flocken waren hellcitronengelb gefärbt und in nicht unbeträchtlicher Quantität entstanden. Auch war daraus leichter, ein allem Anscheine nach reines Präparat zu erzielen, obwohl ich auch hier nicht so glücklich war, wie Hintz, es in „gelben kurzen dicken Nadeln" zu erhalten. Zwei, mit dem zweimal aus Eisessig umkrystallisirten Körper ausgeführte Verbrennungen gaben 69·97 und 69·68 Procent Kohlenstoff, 2·42 und 2·45 Procent Wasserstoff. Nach mehrmaligem Auskochen des Präparates mit absolutem Alkohol, in welchem dasselbe sehr schwer löslich ist, stieg der Kohlenstoffgehalt auf 71·49 Procent, Wasserstoff wurden 2·43 Procent gefunden. Hintz hat bei drei Verbrennungen Kohlenstoff 71·59, 71·85 72·02, Wasserstoff 2·50, 2·41 und 2·67 gefunden, was in ziemlicher Übereinstimmung mit meiner zuletzt aufgeführten Analyse steht. Daraus berechnete er die Formel $C_{15}H_6O_4$, welche für Kohlenstoff 72·00, für Wasserstoff 2·40 verlangt. Durch weitere Reactionen hat Hintz die Formel nicht gestützt und habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, diesen Gegenstand in der nächsten Zeit eingehend zu bearbeiten.

Über Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere.

Von Dr. **M. Abeles.**

(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1883.)

Bunge und Schmiedeberg[1] haben gezeigt, dass es möglich sei, exstirpirte drüsige Organe unter geeigneten Bedingungen nicht nur vor dem Absterben zu bewahren, sondern sogar bis zu einem gewissen Grade functionsfähig zu erhalten, indem sie Blut von Körpertemperatur durchleiteten. Schröder[2] bediente sich derselben, von ihm verbesserten Methode um nachzuweisen, dass die Leber jenes Organ sei, in welchem der Harnstoff gebildet wird. Blut, welchem kohlensaures Ammon zugesetzt war, oder welches von einem in der Verdauung befindlichen Thiere herrührte, wurde beim Durchströmen durch die Leber reicher an Harnstoff. Schröder constatirte auch, dass weder der Muskel noch die Niere im Stande seien, in derselben Weise wie die Leber Harnstoff zu bilden. Ich habe nach dem Vorgange von Schröder überlebende Nieren von Hunden durchblutet und mir dabei die Aufgabe gestellt zu untersuchen:

1. Ob die durchblutete überlebende Niere überhaupt fähig sei, Harn oder ein dem Harn ähnliches Secret zu liefern,
2. unter welchen Bedingungen eine solche Secretion erfolge.

Bekanntlich wird die Theorie von C. Ludwig, nach welcher die Harnsecretion ein physikalischer Vorgang, ein Filtrations- und Diffusionsprocess sei, von Heidenhain bekämpft. Nach diesem Forscher beruht die Absonderung des Harns im Wesentlichen auf

---

[1] Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmac. B. VI, p. 233.

[2] Ibid. B. XV, p. 364.

der Thätigkeit der lebenden Zellen.[1] Es lag nun der Gedanke nahe, dass Versuche an der völlig isolirten Niere Einiges zur Aufklärung der Frage beitragen könnten.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, war im Ganzen dem Schröder'schen nachgebildet, jedoch verwendete ich nur einen einzigen Gasometer, der mit reinem Sauerstoff gefüllt war, und dessen Ausströmungsrohr ein T-förmiges Ansatzstück trug, so dass man den Gasstrom beliebig zum arteriellen oder venösen Blut dirigiren konnte.

Der Gasometer war mittelst eines starkwandigen Gummischlauches mit dem Hahne der Wasserleitung in Verbindung gesetzt, so dass man den Gasdruck und somit den Blutdruck beliebig steigern konnte.

Zu jedem einzelnen Versuche verwendete ich zwei nicht narkotisirte Hunde. Dem ersten wurden aus einer Arterie, welche gewöhnlich die Cruralis war, 500—600 Cc. Blut entzogen. Dasselbe wurde durch Schlagen defibrinirt, sorgfältig colirt und mit einer Lösung, welche 0·6% Kochsalz und $\frac{1}{20,000}$ Ätznatron enthielt, im Verhältniss von zwei Theilen Blut auf ein Theil Lösung verdünnt. Diesen Grad der Verdünnung behielt ich bei, gleichviel ob die Lösung ausser Kochsalz und Ätznatron noch andere Substanzen enthielt oder nicht. Das so präparirte Blut wurde in den Recipienten gebracht und auf 35—40° C. vorgewärmt.

Das zweite Thier wurde durch Verbluten aus der Carotis getödtet, das gewonnene Blut wie oben behandelt und im späteren Verlauf des Versuches mit dem ersten vereinigt.

Sobald das Thier in Agone war, wurde die Niere blossgelegt und in die Arterie, Vene und den Ureter Canulen eingebunden, wobei es soviel als thunlich vermieden wurde, das Organ zu insultiren. Dann wurde noch von der Arterie aus etwas defibrinirtes Blut durchgespritzt, um etwa noch vorhandene Coagula zu entfernen, die Niere herausgenommen, in den Apparat gebracht und die Durchblutung in Gang gesetzt. Der Druck in dem das arterielle Blut zuführenden Rohre betrug im Anfang gewöhnlich 120—140 Mm. Quecksilber und wurde gegen Ende des Versuches auf 160—180 Mm. gesteigert.

[1] Heidenhain in Hermanns Handb. d. Physiol. B. V, p. 279, wo beide Theorien ausführlich erörtert werden.

Wenn das arterielle Blut zur Neige ging und sich dafür das venöse in der für dasselbe bestimmten tubulirten Flasche gesammelt hatte, wurde letzteres oxydirt und von Neuem in das Behältniss für das arterielle Blut zurückgehoben, ganz wie dies Schröder gethan. Während dieses immerhin einige Minuten in Anspruch nehmenden Vorgangs war der Zufluss zur Niere abgesperrt. Wurde die Durchleitung wieder in Gang gesetzt, so floss das Blut in der ersten Minute sehr schnell aus der Vene ab, viel schneller als dies früher bei demselben Drucke der Fall war. Nach einiger Zeit verlangsamte sich der Strom und nahm die frühere Geschwindigkeit wieder an. Diese Erscheinung ist bekannt (Mosso [1]) und findet ihre Erklärung in der Anaemie, welche durch das Absperren des arteriellen Blutes erzeugt wird.

Eine weitere bekannte Thatsache ist die, dass nicht alles Blut, das durch die Arterie eingeleitet wird, auch durch die Vene wieder herauskommt. Ein Theil geht durch die Kapselgefässe. Im Anfang beträgt dies wenig, aber je länger die Durchblutung dauert, desto mehr fliesst in der Zeiteinheit durch die erschlafften Kapselgefässe ab. Es ist dann auch nicht mehr möglich den Blutdruck auch nur einigermassen constant zu erhalten, er sinkt immer rasch ab. Ich habe dann gewöhnlich den Versuch abgebrochen. Die Durchblutung dauerte 2—3 Stunden. Die Menge des Blutes, die die Niere durchströmte, kann ich nicht genau angeben, sie mochte im Durchschnitt 6—8 Liter betragen.

Damit in der in den Ureter eingebundenen Canule sich Flüssigkeit sammle, d. h. damit die Niere ein Secret liefere, dazu waren nebst der Durchblutung gewisse weitere Bedingungen nöthig, auf die ich später zurückkommen werde. Kam überhaupt Secretion zu Stande, so sah man nach 5—10 Minuten der Durchblutung in der Ureterencanule, die ein Einsatzstück von Glas hatte, langsam eine Flüssigkeitssäule vorrücken, bis dieselbe schliesslich in das untergestellte Gefäss abträufelte. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschah, war sehr verschieden, es fielen in der Minute 1—12 Tropfen. Ich vermag aus meinen Beobachtungen diese Verschiedenheit nicht zu erklären. Im Allgemeinen lässt sich wohl sagen, dass mit gesteigertem Druck auch die Secretion

[1] Arbeit d. Leipz. phys. Instit. 1874.

rascher erfolge, aber der Druck, oder vielleicht die in der Zeiteinheit abströmende Blutmenge (Heidenhain) ist sicher nur einer der Regulatoren der Secretionsgeschwindigkeit. Ich habe bei einem Drucke von 100—140 Mm. Quecksilber 4—5 Tropfen und ein anderes Mal bei 180 Mm. kaum 1 Tropfen in der Minute gezählt. Innerhalb desselben Versuches nimmt die Secretionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab, aber die einzelnen Thiere verhielten sich dabei sehr verschieden. Oft träufelte das Secret gleich anfangs sehr langsam und sehr oft kam es überhaupt nicht zur Secretion, trotzdem — scheinbar wenigstens — ganz dieselben Bedingungen eingehalten waren, wie bei früheren gelungenen Versuchen. Übrigens haben auch die Autoren die an der Hundeniere in vivo experimentirten, die Beobachtung gemacht, dass die Harnsecretion ohne nachweisbare Ursache oft lange sistirt. Ich kann aus meinen Erfahrungen nur hervorheben, dass sich alte Thiere, besonders alte Weibchen schlecht zu solchen Versuchen eignen. Am besten sind junge Männchen.

Die Thatsache, dass während der Durchblutung aus dem Ureter Flüssigkeit abträufelt, würde keineswegs genügen, um die erste der mir gestellten Fragen, nämlich ob die überlebende Niere im Stande sei, ein dem Harn ähnliches Secret zu liefern, im bejahenden Sinne zu beantworten. Es ist ganz gut möglich, dass beim Durchbluten etwas Flüssigkeit in die Harncanälchen diffundirt, allein ein solches Diffusat dürfte keine concentrirtere Lösung der krystalloiden Substanzen darstellen, als das Blut. Gelingt es aber, darzuthun, dass solche Substanzen in concentrirterer Lösung aus dem Ureter abfliessen, als sie sich im Blute befanden, so ist damit der Beweis geliefert, dass in der exstirpirten Niere etwas Analoges vorgeht, wie in der im Zusammenhang mit dem lebenden Organismus befindlichen, denn die Function dieses Organs besteht doch hauptsächlich darin, dass es Substanzen, die ihm verdünnt durch das Blut zugeführt werden, in concentrirter Lösung ausscheidet.

Dass dies in der That der Fall ist, zeigen folgende Versuche:

Versuch I.

Einem grossen Hunde werden 600 Cc. Blut aus der Art. crur. entzogen. Dasselbe wird defibrinirt, colirt und mit Kochsalz-

Natronlösung, die auch 0·5% Harnstoff enthielt, im Verhältniss von 2 Blut auf 1 Lösung verdünnt. Das Blut enthielt also $^1/_6$% Harnstoff.

Einem zweiten mittleren Hunde, der durch Verbluten aus der Carotis getödtet war, wird die Niere entnommen und in den Durchleitungsapparat gebracht. Das aus der Carotis gewonnene Blut wird wie das frühere behandelt und mit zur Durchblutung benützt.

Die aus dem Ureter abtropfende Flüssigkeit wird in drei Fractionen aufgefangen.

Fraction I = 6·0 Cc.
„ II = 28·44 „
„ III = 44·55 „

Alle drei Fractionen reagiren neutral. I ist blass urinös gefärbt, etwa wie verdünnter Hundeharn; II ist sehr schwach; III etwas stärker röthlich gefärbt. Mikroskopisch fanden sich in II und III spärliche rothe Blutkörperchen. Alle drei Fractionen enthalten Eiweiss.

I wird nicht weiter analysirt, weil möglicherweise etwas präformirter Harn beigemengt sein konnte. Die 6 Cc. dienten also dazu, die Harnwege auszuwaschen.

II wird zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes benützt. Die Bestimmung geschieht nach Bunge mit der wiederholt von Anderen angewendeten Modification, dass aus dem bei der Zersetzung des Harnstoffes gebildeten kohlensauren Baryt die Kohlensäure quantitativ bestimmt wird.

Ich zerlegte den kohlensauren Baryt in einem compendiösen im hiesigen Laboratorium zu Kohlensäurebestimmungen verwendeten Apparat mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmte die Kohlensäure aus der Gewichtsdifferenz, woraus der Harnstoff berechnet wurde.

Das Secret = 28·44 Cc. wird mit Essigsäure angesäuert, gekocht, vom gefällten Eiweis abfiltrirt und nachgewaschen. Das Filtrat beträgt jetzt 44·4 Cc. Es werden 15 Cc. ammoniakalischer Chlorbariumlösung zugesetzt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Vom Filtrat werden 46·9, entsprechend 22·26 der ursprünglichen Concentration des Secretes, in eine Glasröhre, in welcher sich

etwas trockenes Chlorbarium befindet, eingeschmolzen und die Röhre durch vier Stunden auf 180—200° erhitzt, die erkaltete Röhre wird geöffnet und vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt unter Abhaltung der Kohlensäure der Luft abfiltrirt. Es geschieht dies am besten, indem man den Trichter während des Filtrirens mit einer Glasplatte, die mit in Ammoniak getränktem Filtrirpapier umwickelt ist, bedeckt hält. Der Niederschlag wird mit siedendem destillirten Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der an der Wand der Röhre haftende Baryt wird mit verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Natron kochend heiss gefällt, dann auf einem kleinen Filterchen abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Die Hauptmasse des Niederschlages wird vom grossen Filter abgenommen, dieses mit dem kleinen sammt dem darauf befindlichen Niederschlag in einer Platinschale vorsichtig verascht, nach dem Erkalten mit kohlensäurehältigem Wasser übergossen und zur Trockene eingedampft. Der Abdampfrückstand wird dann zusammen mit der Hauptmasse des Niederschlages mit destillirtem Wasser in den Kohlensäureapparat gespült und die Kohlensäure bestimmt.

Kohlensäure = 0·0504,
was 0·0687 = 0·308% Harnstoff entspricht.

Fraction III wurde ebenso behandelt, die Analyse konnte nicht zu Ende geführt werden, weil die Röhre explodirte.

Versuch II.

Der Vorgang ist derselbe wie früher, das Blut enthält wieder $^1/_6$% Harnstoff.

Das Secret der Niere wird in drei Fractionen aufgefangen.

I = 10 Cc.
II = 27·9 „
III = 13·8 „

Farbe, Eiweissgehalt und Reaction wie früher.

I wird nicht analysirt,
II enthält 0·320% Harnstoff,
III „ 0·329% „

Die beiden Versuche zeigen übereinstimmend, dass das Nierensecret procentuarisch ungefähr noch einmal soviel Harnstoff enthält, als das zuströmende Blut. Ich habe dabei den Gehalt des normalen Blutes an Harnstoff vernachlässigt, denn wenn man auch die neuesten genauen Bestimmungen von Schröder [1], welche den Harnstoff des Blutes mit 0·04% beziffern (Gscheidlen [2] gibt 0·025% an), so würde dies an dem Resultate und besonders an den Schlüssen wenig ändern.

Auffallend ist, dass das Secret neutral reagirt, trotzdem die natürliche Alkalescenz des Blutes durch das zugesetzte Ätznatron noch bedeutend verstärkt war. Allein da wir durch Maly [3] wissen, dass bei Filtration durch eine thierische Membran aus einer im empirischen Sinne alkalischen Lösung eines Gemenges von verschiedenen Salzen ein saures Filtrat hervorgehen kann, so lässt sich aus der veränderten Reaction kein bestimmter Schluss ziehen.

Versuch III.

Das Blut wird so wie früher behandelt, nur dass dieses Mal ausser 1/6% Harnstoff noch 0·2% Harnzucker zugesetzt werden. Nimmt man den normalen Zuckergehalt des Hundeblutes mit 0·05% [4] an, so enthielt das durchgeleitete 0·25% Zucker.

Die Secretion erfolgt verhältnissmässig sehr langsam. Das Secret wird in zwei Fractionen aufgefangen.

Fraction I = 7·13 Cc.
„ II = 6·2 „

I wird vom Eiweiss befreit. In dem Filtrate, welches jetzt 15 Cc. beträgt, wird der Zucker mittelst Circumpolarisation bestimmt. Die Ablenkung entspricht 0·3% Zucker. Das Secret enthielt also in seiner ursprünglichen Concentration ungefähr 0·6%.

Da es sich bei dieser Bestimmung nicht um Harnstoff, sondern um Zucker handelte, konnte schon die erste Fraction benützt werden.

---

[1] L. c.

[2] Studien über den Ursprung d. Harnst. Leipzig 1871.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. B. 9. p. 164 u. Ztsch. f. phys. Chem. I, S. 174.

[4] Abeles. Der phys. Zuckergehalt des Blutes. Wiener med. Jahrbücher 1875, p. 269.

II wird ebenso behandelt und ergibt einen Zuckergehalt von 0·5%.

Der Zucker verhält sich also wie der Harnstoff, das Nierensecret stellt eine concentrirtere Lösung dar, als das Blut.

II wird noch dazu verwendet, um zu untersuchen, ob Harnsäure ausgeschieden wurde. Die Lösung wird nach der von E. Ludwig zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure angegebenen Methode mit einem Gemenge von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt, abfiltrirt, der Niederschlag mit Schwefelkalium zerlegt, vom Schwefelsilber und den Erdphosphaten abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und eingedampft. Der Abdampfrückstand zeigte keine Murexidprobe.

Die Entdeckung von Horbaczewski, die Harnsäure aus Harnstoff und Glycocoll synthetisch darzustellen, legte die Frage nahe, ob nicht, wenn man dem Blute ausser Harnstoff noch Glycocoll zusetzte, Harnsäure erzeugt würde. Es wurde also ein Versuch in dieser Richtung angestellt, welcher gleichzeitig dazu diente, die früher angewendete Methode der Harnstoffbestimmung durch eine andere zu controliren.

Versuch IV.

Das Blut enthält dieses Mal 0·2% Harnstoff und 0·066% Glycocoll. Das Secret wird in vier Fractionen aufgefangen:

Fraction I = 6·0 Cc.
„ II = 10·33 „
„ III = 14·58 „
„ IV = 8·02 „

I wird nicht benützt.

III wird zum Nachweise der Harnsäure verwendet. Das Resultat ist negativ.

II und IV werden gemengt und sorgfältig enteiweisst. Eine Probe bleibt mit Blutlaugensalz ganz klar. Der Rest, welcher 17·49 der ursprünglichen Concentration entspricht, wird successive in einem Kupferschiffchen eingedampft und der Gesammtstickstoff durch Verbrennung volumetrisch bestimmt.

Gasvolum = 26·0 Cc.
Temperatur = 10·2° „
Barometer = 754·0 „
Stickstoff = 0.03086

Es hat also wieder eine wesentliche Steigerung der Concentration stattgefunden, denn berechnet man den Stickstoffgehalt des Harnstoffes und Glycocolls in gleichen Volumen Blut, so beträgt er nur 0·01862.

Dass der Zusatz von Glycocoll keine Harnsäureausscheidung zur Folge hatte, kann nicht auffallend sein. Die Niere erzeugt ebensowenig Harnsäure wie Harnstoff, sie scheidet beide aus, wenn sie ihr fertig durch das Blut zugeführt werden.

Man könnte gegen die bisherigen Ergebnisse der Versuche den Einwand erheben, dass das Secret bei seinem Eintritt in den Ureter möglicherweise procentuarisch nicht mehr Harnstoff, respective Zucker enthält, als das zuführende Blut, dass aber bei dem langsamen Niederfallen in Form von Tropfen eine so starke Verdunstung und damit Concentration stattfindet, um die gefundenen Zahlen zu erklären. Es wurde also ein Versuch gemacht, um den Einfluss der Verdunstung zu bemessen.

Versuch V.

Eine ungefähr 0·25perc. Zuckerlösung tropft in demselben Raume, in welchem die Durchblutungen stattfanden, langsam aus einer Burette, die mit einem Quetschhahn regulirt werden kann, in ein Gefäss. Es fallen während zwei Stunden 2—4 Tropfen in der Minute. Es wird sodann der Zucker sowohl in der ursprünglichen als in der abgetropften Lösung mittelst Titriranalyse bestimmt. Es werden je zwei Analysen unter absolut gleichen Bedingungen ausgeführt.

Mittel der verbrauchten Menge
der ursprünglichen Lösung . . . . . = 11·0 Cc.
der abgetropften Lösung . . . . . = 10·8 „

Der Einfluss der Verdunstung ist also unerheblich.

Die überlebende durchblutete Niere vermag ein dem Harn ähnliches Secret zu liefern. Dass aber dieses von völlig gleicher Beschaffenheit mit dem Harn des lebenden Thieres sein werde, ist nicht zu erwarten, denn abgesehen davon, dass der Mechanismus

der künstlichen Blutcirculation nur eine sehr mangelhafte Nachahmung des natürlichen ist, werden auch dem Blute nicht stets neue Producte des Zerfalles zugeführt, wie dies in vivo geschieht. Bestimmt ist jedoch, dass es sich hier um Secretion und nicht um Diffusion im gewöhnlichen Sinne handelt.

Diese Thatsache an und für sich trägt noch nichts zur Entscheidung der Streitfrage zwischen C. Ludwig und Heidenhain bei. Man kann im Sinne Ludwig's sagen, es ist gleichgiltig, ob der Druck in den Glomerulis durch den Aortendruck oder durch die Wasserleitung regulirt wird, der mechanische Vorgang der Filtration aus den Knäuelgefässen und die Rückdiffusion des Wassers aus den Harncanälchen wird derselbe sein. Allein es bleibt dann unerklärt, warum es dazu nöthig ist, dass die Niere unter Bedingungen gebracht werde, welche sie vor dem Absterben bewahren, warum sie ernährt werden muss. Heidenhain[1] hebt ausdrücklich hervor, dass es noch Niemandem gelungen ist, aus dem Ureter der todten Niere ein harnähnliches Secret zu gewinnen.

Der Beweis, dass die Harnabsonderung eine Function der lebenden Zelle sei, scheint mir dadurch geliefert, dass die einfache Durchblutung der Niere nicht genügt, um sie zur Harnsecretion anzuregen. Es ist dazu noch erforderlich, dass das Blut gewisse Substanzen enthalte, welche auf die Secretionszellen — gleichgiltig welche diese sind — als specifischer Reiz wirken. In den beschriebenen Versuchen war dies der Harnstoff, wie die folgenden Versuche zeigen.

Versuch VI.

Blut und Niere werden genau so behandelt wie früher. Auf zwei Theile Blut kommt ein Theil Kochsalz-Natronlösung, welche jedoch keinen Harnstoff enthält.

Nachdem das Blut einige Minuten die Niere durchströmt, zeigt sich in der Uretercanule eine Flüssigkeitssäule, die einige Millimeter vorrückt, dann aber definitiv stehen bleibt, trotzdem der Druck unverändert ist und das Blut gleichmässig aus der Vene abtropft.

Nun wird die Durchleitung unterbrochen, das Gefäss mit dem arteriellen Blute geöffnet und drei Gramm Harnstoff, welcher

[1] L. c.

in 100 Cc. Blut der obigen Verdünnung gelöst war, zugesetzt. Die Gesammtmasse des im Gefässe befindlichen arteriellen Blutes enthält jetzt 0·3—0·4% Harnstoff.

Die Durchleitung wird wieder in Gang gesetzt, das Blut strömt zuerst schneller aus der Vene ab, als vor der Absperrung, wie dies jedes Mal nach etwas andauernder Unterbrechung und Wiedereröffnung des Blutstromes der Fall ist, bald aber stellt sich das frühere Tempo wieder her. Selbstverständlich wird Sorge getragen, dass der Druck derselbe sei wie früher. Die Flüssigkeitssäule in der Canule rührt sich nicht. Es hat sich auch im ersten Augenblicke an den Bedingungen nichts geändert. Denn damit der Harnstoff zur Niere gelange, muss erst jenes nicht harnstoffhaltige Blut abgeflossen sein, welches sich in dem Röhrensystem zwischen dem Gefässe mit harnstoffhaltigem Blute und der Niere befindet. Ist aber dies geschehen, so ändert sich die Scene. Zunächst fliesst das Blut aus der Vene sehr schnell ab, viel schneller als dies je beim Absperren und Wiedereröffnen des Blutstromes der Fall ist. Dann rückt die Flüssigkeit im Ureter vor und nach kurzer Zeit tropft sie ab. Der Strom aus der Vene wird nach und nach langsamer, aber aus dem Ureter tropft es weiter ganz so wie bei früheren Versuchen, bei welchen von vornherein das Blut harnstoffhältig war.

Versuch VII.

Es werden dieselben Bedingungen eingehalten wie im vorangegangenen Versuch. Das Resultat ist dasselbe, Zusatz von Harnstoff bewirkt Beschleunigung des Blutstroms und regt die Secretion an.

Der Einfluss des Harnstoffes auf die durchblutete Niere ist demnach ein doppelter. Zunächst erweitert er die Blutbahn, sei es, dass er die Vasoconstrictoren lähmt, oder die Dilatatoren reizt. Dann regt er die Harnsecretion an.

Es ist durch die Arbeiten von Ustimowitsch,[1] Grützner,[2] Heidenhain,[3] v. Basch[4] u. A. bekannt, dass man, wenn man

[1] Arb. d. Leipz. physiol. Inst. 1870. p. 242.
[2] Ibid. IX, p. 230.
[3] Arch. f. d. ges. Physiol. IX, p. 23.
[4] Zeitsch. f. Klin. Mediz. B. V, Heft 1.

gewisse Substanzen wie Harnstoff, Kochsalz, ins Blut einspritzt, die Harnsecretion beschleunigen, beziehungsweise die stillstehende wieder anregen kann. Diese Thatsache wird je nach dem Standpunkte der Autoren verschieden gedeutet und lässt auch verschiedene Deutungen zu, vielleicht auch die, dass die sogenannten „harnfähigen" Substanzen Wasser aus den Geweben nachziehen und damit das Blut verdünnen. Bei der aus allem Zusammenhange mit dem Organismus gebrachten Niere jedoch wurde an den gegebenen Bedingungen nichts geändert, Druck und Wassergehalt des Blutes waren nach wie vor Zusatz des Harnstoffs dieselben, dennoch beginnt die Secretion erst, wenn die Niere mit dem harnstoffhältigen Blute in Contact geräth. Diese Erscheinung lässt sich wohl nur im Sinne Heidenhain's deuten, nämlich dass der Harnstoff einen specifischen Reiz auf die Secretionszellen der Niere ausübt. Eine concentrirte Kochsalzlösung würde wahrscheinlich dasselbe bewirken, die von mir verwendete war zu verdünnt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die überlebende durchblutete Niere vermag ein harnähnliches Secret zu liefern, in welchem krystalloide Substanzen sich in relativ grösserer Menge finden, als im durchgeleiteten Blute.
2. Eine der wesentlichen Bedingungen für die Secretion ist die Anwesenheit einer solchen Substanz im Blute, welche die Secretionszellen der Niere zu ihrer specifischen Thätigkeit anregt.

Den Herren Dr. Jul. Wagner und Dr. Gust. Gärtner spreche ich für die bei dem vivisectorischen Theil der Versuche mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank aus.

Über die Verflüssigung des Sauerstoffes und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffes und Alkohols.[1]

Von Prof. Dr. **Sigm. v. Wroblewski** und Prof. Dr. **K. Olszewski**
an der k. k. Universität in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1883.)

Die Resultate, zu welchen Cailletet und Raoul Pictet in ihren schönen Arbeiten über die Verflüssigung der Gase gekommen sind, erlaubten zu hoffen, dass die Zeit unweit ist, wo man im Stande sein wird, den flüssigen Sauerstoff ebenso leicht in einer Glasröhre zu beobachten, wie dies gegenwärtig mit der flüssigen Kohlensäure der Fall ist. Die einzige Bedingung dazu war die Erreichung einer hinreichend niedrigen Temperatur. In einer vor einem Jahre publicirten Abhandlung[2] hat Cailletet das flüssige Äthylen als ein Mittel zur Erreichung einer sehr niedrigen Temperatur empfohlen. Das verflüssigte Gas siedet nämlich unter dem atmosphärischen Drucke bei —105° C., wenn man die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoff-Thermometer misst Cailletet selbst comprimirte den Sauerstoff in einer sehr engen Glasröhre, die in dieser Flüssigkeit auf —105° C. abgekühlt war. Im Augenblicke der Expansion sah er „une ébullition tumultueuse qui persiste pendant un temps appréciable et ressemble à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidi. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube. Je n'ai pu reconnaître — setzt er hinzu — si ce liquide préexiste ou s'il se forme au moment de la détente, car je n'ai pu voir encore le plan de séparation du gaz et du liquide."

Da einer von uns[3] neulich einen neuen Apparat für hohe Drucke construirt hat, mit welchem man verhältnissmässig grosse Gasmengen dem Drucke von einem paar Hundert Atmosphären

---

[1] Aus dem Anzeiger der k. Akademie der Wissenschaften vom 12. April 1883. Nr. IX.

[2] Comptes Rendus, t. 94, p. 1224—1226.

[3] S. v. Wroblewski.

auszusetzen im Stande ist, so wollten wir uns dieses Apparates bedienend die Temperaturen im Augenblicke der Expansion studiren. Diese Versuche führten uns bald zur Entdeckung einer Temperatur, bei welcher Schwefelkohlenstoff und Alkohol erstarren und Sauerstoff sich mit grosser Leichtigkeit vollständig verflüssigt. Diese Temperatur erreicht man, wenn man das flüssige Äthylen im Vacuum sieden lässt. Die Siedetemperatur hängt in solchem Falle von der Güte des erhaltenen Vacuums ab. Bei der Verdünnung, welche uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist, steigt die Temperatur bis auf —136° C. herunter. Diese Temperatur, sowie alle anderen Temperaturen haben wir mit dem Wasserstoff-Thermometer gemessen.

Die kritische Temperatur des Sauerstoffes ist niedriger als diejenige, bei welcher das flüssige Äthylen unter dem Drucke von einer Atmosphäre siedet. Die letztere ist nicht —105° C., wie man es bis jetzt angenommen hat, sondern liegt zwischen —102 und — 103° C., wie wir es mit unseren Thermometern gefunden haben.

Aus einer Reihe von Beobachtungen, die wir am 9. April d. J. ausgeführt haben, entnehmen wir als ein Beispiel folgende Zahlen, um einen Begriff von der Sachlage zu geben.

Temperatur	Druck in Atmosphären, unter welchem der Sauerstoff sich zu verflüssigen angefangen hat
— 131·6° C.	26·5
— 133·4 „	24·8
— 135·8 „	22·5

Wir behalten uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig wie die flüssige Kohlensäure. Er ist sehr beweglich und bildet einen schönen Meniscus.

Was den Schwefelkohlenstoff anbetrifft, so erstarrt er bei etwa —116° C. und wird flüssig bei etwa —110° C. Der absolute Alkohol wird bei —129° C. zähflüssig wie Öl und erstarrt zu einer festen Masse bei etwa —130·5° C. Auch hier behalten wir uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Untersuchungen über Chelidonsäure.

2. vorläufige Mittheilung.

Von **Ad. Lieben** und **L. Haitinger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Wir haben in unserer ersten vorl. Mittheilung bereits erwähnt, dass die Ammonchelidonsäure $C_7H_7NO_6$ beim Erhitzen mit Wasser auf 195° unter Abgabe von Kohlensäure sich in einen neutralen, sehr leicht löslichen Körper verwandelt. Derselbe Körper, der aus Wasser in schönen wasserhältigen, leicht verwitternden Krystallen anschiesst, kann auch durch Erhitzen der trockenen Ammonchelidonsäure erhalten werden, die dabei quantitativ im Sinne der Gleichung zerfällt:

$$C_7H_7NO_6 = 2CO_2 + H_2O + C_5H_5NO.$$

Die so auf zweierlei Wegen erhaltene Verbindung C_5H_5NO ist, obwohl neutral, gleichwohl fähig, sich mit HCl zu verbinden und auch ein Chloroplatinat zu liefern. Wir betrachten sie als Oxypyridin und haben experimentell ihre Beziehung zum Pyridin in der Weise festgestellt, dass wir sie gemengt mit Zinkstaub der trockenen Destillation unterwarfen. Dadurch wird in der That Pyridin erhalten.

Wie vorauszusehen war, liefert auch die Ammonchelidonsäure selbst direct Pyridin, wenn sie mit Zinkstaub gemengt der trockenen Destillation unterworfen wird. Darauf gestützt, kann diese Säure als eine Oxypyridindicarbonsäure (vielleicht noch chemisch gebundenes Wasser enthaltend) aufgefasst werden.

Die Reihe von Reactionen, durch die wir hier zum Pyridin gelangt sind, ist vielleicht geeignet, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution dieses Körpers zu liefern und eine von der bisher festgehaltenen Vorstellung etwas verschiedene Auffassung zu begründen. Die Beziehungen der Ammonchelidonsäure zur Chelidonsäure machen es uns nämlich sehr wahrscheinlich, dass in ihr der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome zugleich

gebunden ist. Wenn nun bei den oben angeführten Reactionen keine Umlagerung der Atome eintritt, so würde daraus folgen, dass auch im Oxypyridin und im Pyridin dieselbe Bindungsweise des Stickstoffatomes statthat, im Gegensatz zu der jetzt allgemein geltenden Annahme, wonach der Stickstoff im Pyridin nur an 2C direct gebunden ist.

Wenn man in eine wässerige Lösung von Oxypyridin Brom oder Bromwasser einträgt, so verschwindet die Bromfarbe sofort; man erhält jedoch nicht ein Additionsproduct, sondern unter gleichzeitiger Bildung von HBr, vielmehr ein Substitutionsproduct, das der Formel $C_5H_3Br_2NO$ entspricht. Derselbe Körper kann auch, in ganz analoger Weise wie das Oxypyridin aus der Ammonchelidonsäure hervorgeht, durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser aus jener gebromten Ammonchelidonsäure erhalten werden, die wir in unserer ersten vorl. Mittheilung erwähnt haben.

Die Verbindung $C_5H_3Br_2NO$ ist als Dibromoxypyridin zu betrachten. Es ist ein krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher, auch in verdünnten Säuren unlöslicher Körper, der in Alkalien sich leicht auflöst und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder unverändert ausgefällt wird. In concentrirter Salzsäure löst er sich auf und liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Chloroplatinat $(C_5H_3Br_2NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. In verdünntem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt liefert das Dibromoxypyridin eine sehr schwer lösliche krystallinische Silberverbindung.

Wir halten es für höchst wahrscheinlich, dass dies Dibromoxypyridin identisch ist mit dem gleich zusammengesetzten Körper, den Hofmann auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Piperidin erhalten und den er scharfsinnigerweise als Dibromoxypyridin angesehen hat, obgleich es ihm nicht gelungen war, zwischen ihm und dem Pyridin eine experimentelle Beziehung aufzufinden.

Der Gedanke liegt nahe, dass ähnliche Beziehungen, wie wir sie zwischen Chelidonsäure und Pyridin nachgewiesen haben, auch vielleicht zwischen Meconsäure und Pyridin bestehen mögen, und glauben wir das Recht erworben zu haben, uns Versuche in dieser Richtung vorzubehalten.

Über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$.

Von **A. Bauer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Vor einigen Jahren[1] habe ich, im Vereine mit Max Gröger der kais. Akademie der Wissenschaften, eine vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ vorgelegt und der Hoffnung Raum gegeben, aus dieser Säure, zu welcher die Citronensäure sich in der Stellung einer Oxysäure befindet, eine Reihe von Derivaten darstellen zu können.

Nach längerer Unterbrechung konnte ich diese Arbeit nunmehr wieder aufnehmen und versuchte zunächst, bei der Darstellung der Monochlorkorksäure, des Ausgangspunktes für die Bereitung der neuen Substanz, die Methode in Anwendung zu bringen, welche von C. Hell[2] vorgeschlagen wurde und in der Bildung des Bromides und Überführung desselben in das Substitutionsproduct, durch die Reaction des Broms und Phosphors und Erwärmen im Wasserbade besteht.

Diese Methode, durch welche die Monobromkorksäure an Stelle der Monochlorverbindung zum Ausgangspunkt für meine weiteren Versuche dienen sollte, ist allerdings bequemer in der Ausführung, allein es gelang bei Anwendung derselben nicht die Bildung von relativ nicht unerheblichen Mengen von Bibromsubstitutionsproducten zu hindern, so dass ich in Anbetracht der hiedurch nothwendig werdenden weiteren Reinigung, in der Benützung der neuen Methode nicht die erhoffte Erleichterung fand und wieder zur Chlorirung zurückkehrte, die von Max Gröger und mir seinerzeit beschrieben wurde und die quantitativ kaum ungünstigere Resultate lieferte, als das neue Verfahren.

---

[1] Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch., II. Abth., Bd. LXXXII.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin, 1881. pag, 891.

Die neue Säure, welche somit abermals aus Monochlorkorksäure durch Cyankalium und Kaliumhydroxyd, als deutlich kristallisirte Substanz erhalten wurde, löst sich ziemlich leicht in Wasser, und zwar lösen bei 14° C., nach dem durchschnittlichen Resultat mehrerer Beobachtungen, 100 Theile des Lösungsmittels 25·48 Theile der Säure.

Beim Erhitzen erleidet die Säure eine Zersetzung, die schon bei der Siedhitze des Wassers deutlich bemerkbar ist und aller Wahrscheinlichkeit nach geradezu in einer Rückbildung der Korksäure unter Abscheidung von Kohlendioxyd besteht.

Das Ausschütteln mit Äther bietet, bezüglich der neuen Säure, ganz besondere Schwierigkeiten und man war gezwungen, dasselbe unter Anwendung von der Flüssigkeitsmenge gleichen Volumtheilen des Äthers sechzehn bis zwanzigmal zu wiederholen, bis die Menge der erhaltenen Säure so gering wurde, dass die Operation als beendigt gelten konnte.

Die Reactionen der neuen Säure, welche an dem Verhalten einer wässerigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes studirt wurden, sind die folgenden:

Mit Baryumsalzen entsteht ein weisser sich rasch abscheidender Niederschlag, mit Kupfersulfatlösung erfolgt die Fällung von voluminöser berggrün gefärbter Kupferverbindung, Silbernitrat erzeugt das weiss gefärbte und am Lichte, sowie beim Erhitzen ziemlich beständige Silbersalz. Cadmiumsalz verursacht eine weisse Fällung. Das Sulfat des Magnesium, sowie eine Lösung von Mercurochlorid veranlassen anfangs keine Änderung, nach einiger Zeit jedoch die Entstehung eines weissen Niederschlages. Mit Manganosulfat entsteht nach kurzer Zeit ein schwach blassrother und mit Ferrichlorid sofort ein äusserst voluminöser lichtbrauner Niederschlag.

Die Analyse der reinen Säure, sowie des Silbersalzes derselben, wurde schon in der oben citirten Mittheilung bekannt gegeben und es hat eine neuerliche Analyse, die zur Controle mit der Substanz von einer anderen Bereitung vorgenommen wurde, keinerlei neue und bemerkenswerthe Momente ergeben, dagegen wurden das Bleisalz und das Eisensalz, ersteres durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes der Säure mit Bleiacetatlösung, letzteres durch Fällung der Amonverbindung mit Ferrichlorid-

solution dargestellt und der Analyse unterworfen, um die Zusammensetzung der Säure durch die Kenntniss der Salze mehrwerthiger Metalle zu erhärten.

Das Bleisalz, welches ein kreideweisses Pulver bildet und bei 150° C. getrocknet wurde, ergab bei der Analyse, dass 100 Theile desselben bestehen aus

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	21·0	20.6
Wasserstoff ...	2·4	2·1
Blei.....	59·5	59·0
Sauerstoff	—	18·3

welche Zahlen nahe mit der für die Formel:

$$C_6H_{11}\begin{cases}COO>Pb\\COO\\COO>Pb\end{cases}$$

$$C_6H_{11}\begin{cases}COO\\COO>Pb\\COO\end{cases}$$

berechneten übereinstimmen.

Die Analyse des Ferrisalzes bot einige Schwierigkeiten dadurch dar, dass dasselbe ein specifisch leichtes und hygroscopisches Pulver bildet, welches beim Erhitzen sehr leicht zersetzt wird.

Zum Behufe der Analyse wurde daher die Substanz zunächst blos über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und die Eisenbestimmung dadurch vorgenommen, dass man die Verbindung mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelte, das Eisen mittelst Amoniak fällte und als Ferrioxyd wog.

Man erhielt so 20·17 Procent Eisen, während sich für die Formel

$$C_6H_{11}(COO)_3Fe$$

eine Menge von 20·63 Procent berechnet.

Die Bestimmung des Eisens, durch Wägung des beim Verbrennen im Schiffchen bleibenden Rückstandes, war undurchführbar, weil das Eisensalz so voluminös ist, dass dieser Rückstand ein überaus leichtes Pulver bildet, welches durch den Luft- oder Sauerstoffstrom stets in erheblicher Mengen fortgeführt wurde, was störende Verluste veranlasste.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes ergab 40·16 Percent, während die für obige Formel berechnete theoretische Menge 39·85 Procent aufweist. Die Wasserstoffmenge wurde in diesem Falle stets zu hoch befunden und betrug nahe 5 Procent, während die Rechnung 4·05 Procent verlangt.

Versuche, die Substanz schärfer zu trocknen gaben ganz unbefriedigende Resultate, denn schon bei der Siedhitze des Wassers tritt eine schwache Zersetzung ein und mehrere Wasserstoffbestimmungen ergaben zunächst 3·79, dann aber 3·35 und 3·24 Procent mit gleichzeitiger merklicher Abnahme des Kohlenstoffgehaltes.

Zur Kenntniss der Pimelinsäure.

Von **A. Bauer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Im LXXVI. und LXXVII. Bande dieser Sitzungsberichte habe ich in Gemeinschaft mit J. Schuler Mittheilungen über Pimelinsäure gemacht, welche durch Synthese aus Isoamylen dargestellt worden war.

Diese Säure war krystallisirt und wurde beim Ausschütteln mit Äther neben einer zweiten Säure erhalten, welche eine amorphe Masse bildete und von der schon damals vermuthet wurde, dass sie eine mit der krystallisirten Säure isomere Substanz sei.

Wenn man das neutrale Ammonsalz des Gemisches der beiden Säuren mit Chlorcalciumlösung versetzt und aufkocht, so fällt das Calciumsalz der krystallisirten Säure als schwerlöslicher Niederschlag heraus, welcher zur Reindarstellung[1] der krystallisirten Pimelinsäure benützt wurde.

Das Filtrat, welches neben diesem Salz erhalten wird, bis auf ein kleines Volum eingeengt, liefert neuerdings eine Ausscheidung von pimelinsaurem Calcium, und die hiebei resultirende Mutterlauge gibt zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt eine amorphe Säure, welche dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die Pimelinsäure und mit dieser isomer ist.

Die Analyse dieser Säure ergab, dass 100 Theile derselben enthalten:

---

[1] Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. Band LXXVII. II. Abth., März-Heft 1878.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff...	52·46	52·21	52·50
Wasserstoff...	7·29	—	7·50
Sauerstoff....	—	—	40·00

was mit der Formel

$$C_7H_{12}O_4$$

nahezu übereinstimmend.

Zum Behufe der Analyse des Kalksalzes dieser amorphen Säure wurde dieses dargestellt, indem man die wässerige Lösung derselben mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat kochte und nach erfolgtem Filtriren die Flüssigkeit zur Trockenheit abdampfte, wobei das Salz in Form eines schwach gelb gefärbten lockeren Pulvers erhalten wurde.

Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, seinen Wassergehalt erst bei 200° C. vollkommen zu verlieren und zeigt darin eine Übereinstimmung mit einem analogen durch v. Fehling zuerst dargestellten bernsteinsauren Salz.

Die Analyse des bei 200° C. getrockneten Kalksalzes ergab, dass 100 Theile enthalten:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	42·42	42·70
Wasserstoff	5·05	5·22
Calcium.....	20·20	20·64
Sauerstoff	32·32	—

diese Zahlen stimmen genügend mit der für die Formel:

$$C_7H_{10}CaO_4$$

berechneten überein.

Dieses Calciumsalz ist leichter in Wasser löslich, als das Calciumsalz der krystallisirbaren Pimelinsäure, wie aus folgenden Daten erhellt:

33·5045 Grm. einer bei 20° C. gesättigten Lösung des Salzes enthielt, bei einem durchgeführten Versuch, 1·5045 Grm. des Salzes gelöst, 100 Theile der Lösung enthalten daher 4·5 Theile des Salzes.

Die von Schuler und mir synthetisch dargestellte krystallisirte Pimelinsäure[1] liefert ein Calciumsalz, in welchem bei 20° C.

[1] Sitzungsb. der k. Akademie der Wissensch. II. Abth., 77., p. 299.

in 100 Theilen Lösung 0·401 Theile enthalten und die Pimelinsäure, welche von Hlasiwetz und Grabowski[1] aus Camphersäure erhalten wurde, gibt ein Calciumsalz, von welchem 0·465 Theile in 100 Theilen der Lösung gefunden wurden.

Die in Rede stehende Säure erwies sich als glasartig amorph, und zeigte dieses Ansehen selbst nach 6 und 8 Monaten und nachdem sie behufs Reinigung zweimal in Bleisalz und schliesslich einmal in Silbersalz verwandelt und hieraus durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wurde.

Die Reactionen dieser Säure unterscheiden sich nur wenig von denen der krystallisirten Säure; Barium-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Eisenoxydul-, Cobaltoxydul-, Nickeloxydul-, Manganoxydulsalze geben weder in der Kälte noch beim Aufkochen Fällungen.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorid verhielten sich wie bei der anderen Säure.

Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag. Schwefelsaure Thonerde gibt in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Aufkochen; auch diese Fällung ist im Überschuss der schwefelsauren Thonerde löslich.

Schwefelsaures Chromoxyd verhält sich wie gegen die andere Säure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen weissen Niederschlag, der sich im Überschuss des zugesetzten Reagens löst.

Salpetersaures Wismuthoxydul gibt ebenfalls einen schweren weissen Niederschlag, der auch im Überschuss löslich ist.

Charakterisch ist das Verhalten dieses Ammonsalzes gegen schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht selbst in concentrirten Lösungen weder in der Kälte noch beim Kochen, auch nicht nach längerem Stehen eine Fällung.

Die Versuche, welche unternommen wurden, um aus Pimelinsäure die in die Reihe der Äpfelsäure oder Weinsäure gehörige Oxysäure darzustellen, haben quantitativ so ungünstige Resultate gegeben, dass man darauf verzichten musste, die Arbeit nach dieser Richtung fortzusetzen, und zwar umsomehr, als auch die Ausbeute an Pimelinsäure, sowohl nach der Methode von

[1] Jahresbericht 1867, p. 476.

Hlasiwetz als auch nach der von mir und Schuler angegebenen synthetischen Methode ganz unbefriedigend ist und im letzteren Falle etwa $^1/_2$ Percent der angewendeten Menge von Amylen beträgt.

Was übrigens in der oben erwähnten Richtung gefunden wurde, mag im Folgenden gesagt werden.

Reine und fein gepulverte Pimelinsäure wurde behufs Darstellung des Monosubstitutionsproductes mit der, zwei Atomen Brom entsprechenden Menge von Brom übergossen.

Dieses Magma wurde nunmehr in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, wobei die Einwirkung bei 120° C. begann und bei 120—130° C. zu Ende geführt wurde.

Die dicke, klare und rubinroth gefärbte Flüssigkeit, welche hiebei unter beträchtlicher Bromwasserstoffentwicklung erhalten wurde, versetzte man neuerdings mit zwei Atomen Brom und erhitzte abermals im zugeschmolzenen Glasrohr, um das Bibromsubstitutionsproduct zu erhalten, wobei sich leider stets empfindliche Verluste an der kostbaren Substanz durch Zerspringen der meisten Röhren ergaben.

Nach erfolgtem Aufbrechen der Röhren wurde der Inhalt derselben mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit feuchtem Silberoxyd gemengt und gekocht.

Die auf diese Weise erhaltene Säure erschien nach dem erfolgten Reinigen durch Überführung in Bleisalz und Wiederabscheiden mittelst Schwefelwasserstoff als eine weisse krystallisirbare Masse, welche bei der Elementaranalyse eine äusserst schwierig verbrennende Kohle abschied und hiebei Resultate ergab, welche zeigten, dass 100 Theile dieser Säure enthalten:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	48·28	48·6
Wasserstoff....	5·75	5·2
Sauerstoff	45·97	—

Diese Zahlen stimmen recht nahe mit den für eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_5$ berechneten überein.

Über die Bestandtheile der Bohnen von Soja hispida.

Von Dr. **E. Meissl** und **F. Böcker.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Zu den in unserer Region schon seit langer Zeit cultivirten Hülsenfrüchten kam in den letzten Jahren noch die aus Japan eingeführte Sojabohne hinzu, die mit den Übrigen nicht nur den hohen Gehalt an Eiweisskörpern gemein hat, sondern sich überdies durch einen grossen Fettreichthum auszeichnet. Nachdem es bereits gelungen ist, dieselbe erfolgreich zu acclimatisiren, so dürfte sie ihrer Zusammensetzung nach dereinst auch bei uns eine grosse Rolle als Nahrungsmittel für Menschen und Thiere spielen. Fehlt es gegenwärtig auch noch an einem geeigneten Verfahren, sie für den menschlichen Genuss schmackhaft zuzubereiten, so ist dagegen die gute Verwendbarkeit der Soja zur Fütterung und Mast der landwirthschaftlichen Nutzthiere durch einige von verschiedenen Seiten ausgeführte Versuche schon genügend bewiesen. Ein derartiger Mastversuch gab uns den ersten Anstoss zur näheren Untersuchung der Sojabohne, wozu wir uns um so mehr gedrängt fühlten, als trotz der unläugbaren Bedeutung derselben für die Ernährung ausser einigen nach der bekannten Schablone ausgeführten Futteranalysen nichts über die Zusammensetzung derselben bekannt war. Wir haben bei unseren Untersuchungen, zu welchen verschiedene Sorten der gelben und braunen Varietät von Soja hispida der Ernte 1879[1] verwendet wurden, namentlich die stickstoffhältigen Bestandtheile als die Wichtigsten, eingehender berücksichtigt, aber auch die Übrigen nicht ausser Acht gelassen. Die Vorbereitung der Sojabohnen für die Analyse bot insofern einige Schwierigkeit als, sich dieselben

---

[1] Die hier mitzutheilenden Versuche wurden bereits im Frühjahre 1880 ausgeführt, deren Publication aber aus verschiedenen Ursachen bis jetzt verzögert.

wegen ihres hohen Fettgehaltes nicht zerkleinern liessen. Dieselben wurden desshalb vorerst schwach gequetscht und um allen Veränderungen der stickstoffhältigen Bestandtheile durch Wärme möglichst vorzubeugen, bei Zimmertemperatur, mit Äther extrahirt. Die von Fett etc. befreite und an der Luft getrocknete Substanz liess sich dann leicht mahlen und diente in diesem Zustande zur Darstellung und Prüfung der nicht in Äther löslichen stickstoffhältigen und stickstofffreien Bestandtheile.

A. Die stickstoffhältigen Bestandtheile.

Zur Darstellung und Trennung dieser Bestandtheile wurde das Sojapulver den nachfolgenden Behandlungen unterworfen.

I. Behandlung mit Alkohol.

An heissen und kalten Weingeist von verschiedener Stärke gibt die entfettete Soja nahezu gar nichts, die nicht mit Äther extrahirte nur geringe Mengen von stickstofffreien Körpern ab. Die Soja enthält demnach keine Kleberproteïnstoffe, zeigt also in dieser Beziehung dasselbe Verhalten wie die von Ritthausen[1] untersuchten Hülsenfrüchte und Ölsamen.

II. Behandlung mit reinem Wasser.

a) Zur Prüfung auf etwa vorhandene Ammoniakverbindungen und Amidokörper wurde die Soja mit Wasser gekocht, das Extract mit verdünnter Essigsäure vorsichtig gefällt und filtrirt. Die abgelaufene Lösung gab mit essigsaurem Kupfer eine schwache, grüne Fällung, welche den letzten Rest der eiweissartigen Körper einschloss. Das eiweissfreie Filtrat hievon wurde mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit, unter Zusatz von etwas Salzsäure eingeengt und im Azotometer mit unterbromigsaurem Natron behandelt. Hiebei entwickelte sich nur eine sehr geringe Menge Stickstoff, woraus hervorging, dass die Soja nur äusserst wenig Ammoniak oder Amidverbindungen enthielt, von denen es noch dazu fraglich blieb, ob sie nicht erst während der Untersuchung entstanden. Es ist also nahezu der gesammte Stickstoff in Form von Eiweiss oder eiweissartigen Körpern in der Soja vorhanden.

[1] Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen. Bonn 1872.

b) Digerirt man das Sojapulver bei niedriger Temperatur einige Stunden lang mit reinem Wasser, so erhält man eine trübe amphoter oder schwach alkalisch reagirende Lösung, aus welcher auf Zusatz von verdünnter Säure eine nicht unbeträchtliche Menge eines Proteïnkörpers fällt. Das von diesem flockigen Niederschlage ablaufende Filtrat scheidet beim Kochen wenig einer zweiten stickstoffhältigen Substanz aus. Sowohl der durch Säuren fällbare als auch der beim Erhitzen coagulirende Eiweisskörper erwiesen sich identisch mit den auf eine der folgenden Arten gewonnenen Präparaten.

III. Behandlung mit kalihaltigem Wasser.

Dieses zuerst von Ritthausen[1] zur Auflösung und Reindarstellung der Eiweisskörper der Ölsamen benützte Verfahren wurde auch von uns mit dem besten Erfolge zur Gewinnung grösserer Mengen der Eiweisssubstanzen der Soja angewendet. Zu diesem Behufe übergossen wir je 500 Gr. Sojapulver mit 25 Liter einer 0·1% igen Kalilauge und liessen damit bei Temperaturen von weniger als 10° unter öfterem Umrühren stehen. Die Auflösung erfolgt sehr schnell, so dass schon nach einigen Stunden mit dem Filtriren der ziemlich klaren Lösung begonnen werden konnte. Anfangs geht dies sehr rasch von Statten, bald aber verstopft sich das Filter und es tropft fast nichts mehr ab. Durch Vertheilung auf viele Faltenfilter und öfteres Auswechseln des Papiers gelang es uns dennoch, diese Operation derart zu beschleunigen, dass im Verlaufe weniger Stunden die ganzen 25 Liter durchgelaufen waren. Das klare Filtrat wurde hierauf mit verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure so lange versetzt als noch ein Niederschlag entstand. Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Flocken (Caseïn) setzten sich bald zusammen und die darüber stehende, sauer ragirende Flüssigkeit klärte sich nahezu vollständig. Wurde diese abgehebert und zum Kochen erhitzt, so schieden sich neuerdings, jedoch in geringerer Quantität, Flocken eines Eiweisskörpers (Albumin) ab. Im Filtrat hievon erzeugen Kupfersalze direct einen grünen flockigen Niederschlag, der aber nur ziemlich wenig Stickstoff enthält.

---

[1] A. A. O.

Die Mutterlauge von dieser Fällung endlich gibt beim Neutralisiren mit Kalilauge nochmals eine blaugrüne Ausscheidung, die ausser phosphorsaurem Kupfer ebenfalls stickstoffhältige Substanzen einschliesst. Durch die Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf entfettetes Sojapulver gehen also Eiweisskörper in Lösung, die sich durch den eben beschriebenen Vorgang in vier Partien zerlegen lassen, nämlich 1. in eine durch verdünnte Säuren fällbare, 2. durch Kochen coagulirende, 3. durch Kupfersalze in schwachsaurer und 4. durch Kupfersalze in neutraler Lösung fällbare. Der durch verdünnte Säuren abscheidbare Antheil beträgt mehr als 80% der überhaupt in den alkalischen Extract übergegangenen stickstoffhältigen Substanzen. Von diesem Niederschlage wurde etwa $^1/_3$ mit Wasser ausgewaschen, dann, um das Wasser zu verdrängen und etwa noch anhaftendes Lecithin, Fett und dergleichen zu entfernen, der Reihe nach mit schwachem und absolutem Alkohol, Äther und zuletzt wieder mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, schliesslich im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Product stellte ein weisses lockeres Pulver dar. Die restlichen zwei Drittel wurden behufs weiterer Reinigung, und um die Entscheidung zu ermöglichen, ob die Substanz einheitlich oder ein Gemisch sei, nochmals in Kaliwasser gelöst und durch fractionirte Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in zwei Theile getrennt, von denen jeder für sich aufgesammelt und wie die erste Partie mit Alkohol und Äther gereinigt wurde. Wie hier gleich bemerkt werden mag, stimmten diese beiden Fraktionen sowohl unter einander als auch mit dem direct gefällten und nicht nochmals gelösten Niederschlage in allen Eigenschaften überein. Die in Kalilauge lösliche und daraus durch Säuren wieder abscheidbare Eiweisssubstanz der Soja ist demnach kein Gemenge, sondern nur ein einziger einheitlicher Körper, und zwar wie aus dem ganzen Verhalten hervorgeht, Caseïn. Den aus der Mutterlauge des Caseïns durch Kochen coagulirten eiweissartigen Bestandtheil sammelten wir, reinigten und trockneten ihn in gleicher Weise wie das Caseïn. Beide Kupferniederschläge lösten wir nochmals in verdünnter Kalilauge und fällten sie wieder durch vorsichtigen Säurezusatz, scheinbar ohne wesentliche Veränderung. Zuletzt wurden sie ebenso wie die vorigen Fällungen mit Alkohol und Äther gereinigt und entwässert.

IV. Behandlung mit 10%iger Kochsalzlösung.

Th. Weil[1] stellte die Behauptung auf, dass die von Ritthausen u. A. durch Extraction mit verdünnter Kalilauge erhaltenen Proteïnkörper keine ursprünglich in der Pflanze vorkommenden, sondern schon Zersetzungsproducte dieser seien. Wir unterliessen es desshalb nicht, auch die von ihm zur Gewinnung unveränderter Proteïnkörper vorgeschlagene Methode für unseren Fall anzuwenden und die erhaltenen Körper mit den auf die frühere Art dargestellten zu vergleichen. Wir verfuhren dabei in der Weise, dass wir das Sojapulver im Mörser mit abgekühlter 10%iger Kochsalzlösung verrieben, den Brei mit derselben Lösung verdünnten, kurze Zeit stehen liessen, dann auf mehrere Filter vertheilten und unter möglichster Beschleunigung filtrirten. Das Filtrat wurde in einen grossen Überschuss von Wasser gegossen; hiebei entstand nur eine schwache Trübung. Durch Einleiten von CO_2 vermehrte sich diese und es schied sich rasch ein feinpulvriger Niederschlag aus. Ohne die Klärung der Flüssigkeit erst abzuwarten, wurde das Abgesetzte durch Decantation von der Mutterlauge getrennt, nochmals in 10%iger Kochsalzlösung gelöst und abermals durch H_2O und CO_2 gefällt. In der Mutterlauge von der ersten durch CO_2 und H_2O bewirkten Fällung erzeugten $CuSO_4$ + KHO einen ziemlich starken blaugrünen Niederschlag, der sich bald zu Flocken vereinte. Diese lösten sich vollständig in verdünnter Kalilauge, woraus sie durch verdünnte Säuren wieder abgeschieden werden konnten. Nach dem Entwässern mit absoluten Alkohol und Trocknen im Vacuum stellten sie ein lockeres grünes Pulver dar. Der durch CO_2 und H_2O aus der Kochsalzlösung gefällte Eiweisskörper, dessen Menge verhältnissmässig gering war, wurde in 2 Theile getheilt, davon der eine unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer gelblichen hornartigen Masse eingetrocknet, der andere, wie vorher das Caseïn, mit Alkohol und Äther von Allem darin löslichen, sowie vom Wasser befreit und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Diese Substanz erwies sich, wie gezeigt werden soll, als identisch mit dem durch verdünnte Säuren aus kalihaltigem Wasser gefällten Caseïn. Weil's Behauptung trifft also in unserem Falle nicht zu.

---

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Band 1, pag. 98.

V. Behandlung des mit NaCl-Lösung extrahirten Rückstandes mit KHO.

Zur Prüfung ob durch die Behandlung mit 10%iger Kochsalzlösung der in verdünnter Kalilauge lösliche, als Caseïn angesprochene Eiweisskörper der Soja in seinen Eigenschaften eine Änderung erleidet oder nicht, wurden die Extractionsrückstände von der NaCl Lösung in gleicher Weise, wie früher das Sojapulver selbst mit 0·1%iger Kalilauge, digerirt und die filtrirte Lösung mit verdünnter SO_4H_2 gefällt. Der nun erhaltene Eiweisskörper stimmte in allen seinen Eigenschaften sowohl mit dem aus Sojapulver ohne vorhergängige Extraction mit NaCl-Lösung erhaltenen, als auch mit dem aus letzterer Lösung durch CO_2 und H_2O gefällten vollkommen überein. Alle drei Producte müssen demnach als identisch bezeichnet werden.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Sojacaseïns.

Das Caseïn, zeigt je nach seiner Bereitungsweise, ein verschiedenes äusseres Ansehen. Durch verdünnte Säuren aus alkalischer Lösung gefällt stellt es grobe Flocken vor, durch H_2O und CO_2 aus NaCl-Lösung abgeschieden bildet es ein feines dichtes Pulver. Es ist dies zugleich der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Modificationen, in allen übrigen Eigenschaften zeigen sie vollkommene Übereinstimmung. Eingetrocknet geben beide eine hornartige, spröde, gelbliche Masse, mit Alkohol entwässert, ein weisses leichtes Pulver. Gegen Lösungsmittel zeigt das Caseïn je nach der vorausgegangenen Behandlung ein verschiedenes Verhalten, im frisch gefällten Zustande ist es in allen Reagentien am leichtesten löslich; bedeutend schwieriger besonders in Salzwasser nach längerem Aufbewahren und nach dem Entwässern.

Durch anhaltendes Erhitzen auf 110°, auch durch Kochen mit Wasser, verliert es die Löslichkeit in Salzwasser ganz, in alkalischem Wasser zum grössten Theil. Diese Eigenschaften erklären zugleich, warum die Ausbeute aus alter oder gerösteter Soja sehr gering ist, und machen es ferner wahrscheinlich, dass solche Bohnen schwerer verdaulich sein werden als frische. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das Caseïn, bläht sich auf und verbrennt mit dem bekannten Geruche. Das Sojacaseïn löst sich nur wenig

in reinem Wasser, leicht dagegen in solchem, das eine geringe Menge KHO, NaHO, $Ca(HO)_2$ $Ba(HO)_2$ enthält. Die Lösung in Kaliwasser wird durch Zusatz von concentrirten Salzlösungen gefällt, und zwar nach der Stärke des Niederschlags zu urtheilen, mit dem kräftigst wirkenden beginnend, in nachstehender Reihenfolge: $(NH_4)_2$ SO_4, Na $\overline{Ac}$, Na_2 SO_4, Mg SO_4, KNO_3, NH_4 Cl, K Cl, Na Cl. Das letztgenannte fällt blos bei grossem Überschusse und auch dann ist der gallertige Niederschlag nur gering. Verdünnte Salzlösungen bewirken ebenfalls eine Fällung, die aber im Überschusse theilweise, bei Anwendung von Na Cl sogar vollständig löslich ist. Verdünnte $\overline{Ac}$, Weinsäure, HCl, H_2SO_4 scheiden aus den alkalischen Lösungen gleichfalls das Caseïn aus, dasselbe löst sich aber im Überschuss der Säure, und zwar am leichtesten in $\overline{Ac}$, am schwierigsten in SO_4H_2. Das durch verdünnte NO_3H gefällte Caseïn ist unlöslich in dieser Säure. NO_3H fällt auch das im Überschuss der früher genannten Säuren gelöste Caseïn wieder heraus. Alle diese Reactionen gelingen am Besten, wenn man die alkalische Lösung des Caseïns mit verdünnten Säuren so weit abstumpft, dass dasselbe bereits herauszufallen beginnt, und dann das klare Filtrat hievon benützt. Eine derartige alkalische Caseïnlösung bildet beim Kochen, ähnlich dem Milchcaseïne, eine schwache Haut. Die Lösung des Caseïn im Kalkwasser wird durch Zusatz von 10% Labextract[1] nach einigen Stunden coagulirt; die Lösung im Kaliwasser oder phosphorsaurem Natron scheidet, mit Lab versetzt, erst nach 24 Stunden wenige Flocken ab, die im Überschuss der Kalilauge löslich sind, während das Coagulum aus Kalkwasser unlöslich ist. Ähnlich wie gegen verdünnte Alkalien verhält sich das Sojacaseïn gegen verdünnte Säuren, in welchen es ebenfalls löslich ist, am leichtesten in $\overline{Ac}$ und PO_4H_3, schwieriger in Weinsäure und HCl, wenig in SO_4H_2 und fast nicht in NO_3H. Diese Lösungen werden gleichfalls durch die oben genannten Salze, ausserdem noch durch concentrirte SO_4H_2, HCl, NO_3H, nicht aber durch PO_4H_3 gefällt. Concentrirte

[1] Das Labextract war ein filtrirter mit 0·1%iger HCl hergestellter Kälbermagenauszug, die Caseïnlösung so gestellt, dass erst die doppelte Menge HCl als im zugesetzten Lab vorhanden war, eine Fällung hervorrief. Wirkungswerth des Labextractes gegen Milch 1:5000.

Säuren auch NO_3H lösen das Caseïn zu klaren, röthlich oder gelb gefärbten Flüssigkeiten. Concentrirte Salzlösungen nehmen fast nichts auf, verdünnte nur wenig, mit Ausnahme des phosphorsauren Natrons, das beträchtliche Mengen Caseïn löst. Nach der Leichtigkeit, mit der sich das Caseïn in Salzen löst, ergibt sich folgende Reihe: Na_2HPO_4, Na Cl, KCl, NH_4Cl, Na_2SO_4, Mg SO_4, $NaNO_3$, $Na\overline{Ac}$. Die geringe Löslichkeit im salzhältigen Wasser erklärt es, warum bei der Extraction der Soja mit 10%iger Kochsalzlösung nur verhältnissmässig wenig Caseïn erhalten wird. Gegen andere hier nicht angeführte Reagentien verhält sich das Sojacaseïn wie alle übrigen Pflanzencaseïne. In seiner Elementar-Zusammensetzung nähert es sich am meisten dem von Ritthausen[1] aus Erbsen, Linsen und Wicken erhaltenen Legumin, wie aus den unten angeführten von Ritthausen und von uns für aschefreie Substanzen gefundenen Mittelwerthen ersichtlich ist. Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Caseïnpräparate aus Soja war folgende:

Präparat	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	Mittel
C	51·03	50·75	50·91	50·72	50·81	50·84
H	6·82	6·92	7·08	—	—	6·94
N	16·12 16·17	16·20	16·22 16·16	16·51 16·37	16·09	16·23
S	—	0·45	0·49	—	—	0·47
O	—	—	—	—	—	24·76
Asche	0·938	0.761	0·765	0·588	—	0·763
P_2O_5	—	—	0·79 0·73	—	—	0·76

[1] A. A. O.

Daraus auf aschefreie Substanz berechnet:

Präparat	*a*	*b*	*c*	*d*	Mittel	Ritthausen's Leguminanalysen	
						ältere[1]	neuere[2]
C....	51·51	51·14	51·30	51·02	51·24	51·48	51·48
H....	6·88	6·97	7·14	—	6·99	7·02	7·02
N....	16·30	16.33	16·32	16·55	16·38	16·77	17·13
S....	25·31	0·45	0·49	—	0·47	0·40	0·40
O....		25·11	24·75	—	24·92	24·33	23·97

Die mit *a*, *b*, *c* bezeichneten Präparate waren aus kalihaltigem Wasser durch verdünnte Säuren gefälltes Caseïn u. zw.:

a) direct aus dem klar filtrirten Extracte der Soja durch verdünnte Essigsäure gefällt,

b) 1. Fraction } der Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in der
c) 2. Fraction } durch Wiederauflösen eines Theiles von *a* in Kaliwasser, erhaltenen Lösung,

d) aus 10%iger Kochsalzlösung durch Überschuss von H_2O und CO_2 gefällt,

e) aus den Extractionsrückständen von der Behandlung mit 10%iger Na Cl-Lösung durch Kaliwasser gelöst und mit verdünnter SO_4H_2 wieder abgeschieden.

Zur Erläuterung der Tabelle sei noch hinzugefügt, dass sämmtliche Präparate in der pulverförmigen durch Alkohol und Äther gereinigten und entwässerten Modification untersucht wurden. Die angeführten Zahlen sind bereits Mittel aus mehreren

[1] Ritthausen a. a. O. p. 176, Stickstoff nach Will-Varentrapp.
[2] Ritthausen, Pflüger's Archiv 18 p. 236, Stickstoff nach Dumas.

gut stimmenden Analysen, wo sich für einen Bestandtheil bei dem gleichbezeichneten Präparate zwei Zahlen angegeben finden, beziehen sich diese auf zwei separate Darstellungen. Über die einzelnen Untersuchungsmethoden wird noch berichtet werden, hier sei vorläufig blos bemerkt, dass die angegebenen Werthe für den Stickstoff ausnahmslos nach Dumas ermittelt wurden.

Albumin der Soja.

Als solches bezeichnen wir den Eiweisskörper, der sich beim Erhitzen aus den Filtraten vom Caseïn abscheidet. Das Soja-Albumin beginnt bei 60° zu coaguliren, die ausgeschiedenen Flocken lösen sich leicht in verdünnter Kalilauge und werden daraus durch Essigsäure wiedergefällt. Im Überschuss derselben ist das Albumin ebenfalls löslich. Aus dieser essigsauren Lösung wird es durch verdünnte SO_4H_2, NO_3H und durch NaAc niedergeschlagen. In verdünnter SO_4H_2 und NO_3H löst es sich schwierig und nur in der Siedhitze. Durch alle diese Eigenschaften, sowie durch seinen Stickstoffgehalt unterscheidet sich das Soja-Albumin ganz wesentlich von coagulirtem, thierischem Eiweiss, kommt dagegen dem von Ritthausen aus Erbsen dargestellten Albumin sehr nahe. Die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Mengen von Soja-Albumin waren nur sehr gering und reichten eben zur Constatirung der erwähnten Eigenschaften und zu einigen Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen aus, die, verglichen mit Ritthausen's Zahlen, für Erbsen-Albumin folgendes Resultat ergaben:

	Soja-Albumin	Ritthausen's Erbsen-Albumin
Asche.....	0·65%	2·65%
	aschefrei:	aschefrei:
C	52·58%	52·94%
H.....	7·00	7·13
N.....	17·27	17·14
S	—	1·04

Über die Beziehungen des Soja-Albumins zu dem Caseïn gibt vielleicht folgende Thatsache einigen Aufschluss. Löst man bereits gereinigtes Soja-Caseïn in verdünnter Kalilauge, fällt

unter Vermeidung eines Überschusses vorsichtig mit Essigsäure, filtrirt und erhitzt das Filtrat, so trübt sich dieses durch eine sehr feinflockige Ausscheidung. Wiederholt man mit dem gefällten Caseïn dieselben Operationen noch sechs- bis zehnmal, so erhält man jedesmal im Filtrat vom Caseïn beim Kochen eine Trübung. Diese Trübungen scheinen durch längere Einwirkung und höhere Concentration der Kalilauge vermehrt zu werden. Die trübende Substanz selbst zeigt in ihrem qualitativen Verhalten eine merkwürdige Übereinstimmung mit dem Albumin, so dass sich die Vermuthung aufdrängt, diese Substanz sei identisch mit dem Soja-Albumin und somit dieses selbst nichts weiter als ein Umwandlungsproduct des Caseïns; leider waren die erhaltenen Quantitäten zu gering, um eine eingehendere Untersuchung damit vorzunehmen.

Kupferproteïnniederschläge.

In diese, die nach Umständen von sehr schwankender Zusammensetzung sind, geht blos ein kleiner Theil des Stickstoffes der Soja über. Ein Gemisch der zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparate hatte durch Alkohol gereinigt und entwässert im lufttrockenen Zustande folgende Zusammensetzung:

Präparat	*a*	*b*	*c*
N	4·87%	2·45%	9·18%
CuO + Asche....	43·03	48·98	22·78
Wasser.....	19·23	20·72	15·37

a) aus dem alkalischen Soja-Extract nach der Abscheidung des Caseïns und Albumins aus der nun schwach sauren Lösung durch $CuSO_4$ gefällt;

b) aus dem Filtrat von *a)* beim Neutralisiren mit Kalilauge gefallen;

c) aus dem mit 10%iger Kochsalzlösung erhaltenen Extract der Soja, nach der Abscheidung des Caseïns, durch $CuSO_4$+KHO gefällt.

Auf die bei 110—115° getrocknete wasser- und aschefreie Substanz bezogen betrug der Stickstoffgehalt:

a	*b*	*c*
12·91%	8·08%	14·84%

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, waren die Niederschläge keine reinen Kupferproteïnverbindungen, sondern noch mit beträchtlichen Mengen anderweitiger organischer Substanz verunreinigt. In verdünnter Kalilauge lösten sich sämmtliche Kupferniederschläge mit rothvioletter oder violetter, in verdünnten Säuren mit grüner Farbe; *a* und *c* vollständig, *b* mit Hinterlassung eines geringen, zum grössten Theile aus phosphorsaurem Kupfer bestehenden Rückstandes. Fällt man diese Lösungen abwechselnd mit verdünnten Säuren oder Alkalien, so erzielt man zwar stickstoffreichere Niederschläge, ohne aber jemals reine Proteïnverbindungen zu erhalten, weil immer ein Theil der übrigen organischen Substanzen mit niedergerissen wird. Die wenigstens theilweise gereinigten Verbindungen zeigen in ihrem ganzen Verhalten eine auffallende Übereinstimmung mit jenen Kupferniederschlägen, die entstehen, wenn reines Caseïn in Kalilauge gelöst, mit Essigsäure gefällt und das Filtrat hievon mit Kupfersalzen versetzt wird. Diese Kupferniederschläge enthalten das der Fällung mit Essigsäure entgangene Caseïn, welches sich in der bei der Neutralisation gebildeten verdünnten Salzlösung gelöst hatte und daraus durch Kupfersalze niedergeschlagen wurde. Die im Sojaextracte entstandenen Kupferniederschläge wurden auf ähnliche Weise erhalten und besassen, wie erwähnt, gleiche Eigenschaften, wesshalb die Ansicht gerechtfertigt erscheint, dass auch diese nichts anderes als Caseïnverbindungen waren. Dafür spricht auch der Umstand, dass sie um so reichlicher ausfielen, je salzreicher die Caseïnlösung und je leichter löslich das Caseïn bei Gegenwart des bei der Neutralisation gebildeten Salzes war.

Vertheilung des Stickstoffes in der Soja.

Um ein ungefähres Bild der Vertheilung der einzelnen stickstoffhaltigen Bestandtheile in der Soja zu erhalten, haben wir gewogene Mengen frischer Bohnen in der beschriebenen Weise entfettet und die fein gepulverte Substanz mit Kaliwasser bei möglichst niedriger Temperatur erschöpft. Aus den filtrirten Extracten wurde das Caseïn und Albumin jedesmal sofort abgeschieden und auf einen gewogenen Filter gesammelt, dann die davon abgelaufenen sauren Filtrate vereinigt und mit $CuSO_4$+KHO

gefällt; endlich die vom Kupferniederschlage befreite Flüssigkeit eingeengt und in einem aliquoten Theil der Stickstoff bestimmt. Auf solche Art erhielten wir im Mittel mehrerer Bestimmungen aus 100 Theilen nicht entfetteter lufttrockener Soja mit 6·45% Stickstoff:

1. Caseïn	27·6%	mit	4·51%	Stickstoff
2. Albumin	0·5	„	0·09	„
3. Proteïnsubstanz (Caseïn) durch CuO + KHO gefällt	2·5	„	0·41	„
4. Nicht eiweissartige stickstoffhältige Substanz im Filtrat vom Kupferniederschlage	?	„	0·22	„
5. In Kaliwasser unlöslicher Rückstand	25·0	„	1·13	„
6. Fett	18·1	„	—	„
7. Wasser	9·9	„	—	„
8. Stickstofffreie in Kaliwasser lösliche Substanz und Verlust	16·4	„	0·09	„
Soja . .	100·00%	mit	6·45%	Stickstoff.

Von 100 Theilen in Kaliwasser löslichem Stickstoffe entfallen auf:

Caseïn	86·3
Albumin	1·7
Proteïn in den Kupferniederschlägen	7·8
Nicht eiweissartige Substanzen	4·2
	100·0

Auffallend in diesen Zusammenstellungen sind zunächst die relativ grossen Mengen von Stickstoff in Form von Kupferniederschlägen und nicht eiweissartigen Substanzen, die aber ungezwungen ihre Erklärung darin finden, dass sich einerseits beim wiederholten Extrahiren grössere Flüssigkeitsmengen ansammeln, in welchen beim Herausfällen des Caseïns Salze entstehen, die einen entsprechenden Theil desselben in Lösung erhalten, der erst durch die Kupfersalze niedergeschlagen wird; anderseits erleidet

das Caseïn durch die unvermeidlich längere Dauer der Operationen trotz aller Vorsicht geringe Umwandlungen, die eine Vermehrung der nicht eiweissartigen Substanzen bedingen. Der Stickstoff im Extractionsrückstande gehört wenigstens zum grössten Theile dem unlöslich gewordenen Caseïn an, sein Percentsatz wird gesteigert durch längeres Erhitzen und höheres Alter der Sojabohne.

Analytische Methoden.

Zu sämmtlichen analytischen Untersuchungen dienten die bei 110° getrockneten, vorher durch Alkohol entwässerten, staubfeinen Präparate. Die Asche wurde nach Ritthausen's Vorschlag durch Verbrennen der mit ausgeglühten $Ca_3 2PO_4$ gemischten Substanz ermittelt. Schwefel und Phosphorsäure bestimmten wir anfänglich durch Schmelzen mit KHO oder $Ba(HO)_2$ und $NaNO_3$, die dabei durch Verstäuben oder Verspritzen häufig unvermeidlichen Verluste veranlassten uns, von dieser Methode abzugehen und die Substanz in concentrirter NO_3H zu lösen, abzudampfen, den Rückstand mit Soda zu glühen und in der salpetersauren Lösung desselben die Schwefelsäure mit $BaCl_2$, im Filtrate davon die Phosphorsäure mit Molybdänsäure zu fällen. Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei in der bekannten Weise vorgenommen. Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas, mit der Modification, dass am offenen Ende des über 1 Met. langen Rohres eine Schicht gekörntes CuO vorgeschlagen[1] und ferner die CO_2-Entwicklung mehrmals unterbrochen wurde, um das Rohr luftleer zu pumpen. Als CO_2-Quelle benützten wir $NaHCO_3$, das sich unter allen empfohlenen Entwicklern am besten bewährte, als metallisches Kupfer im Wasserstoffstrome reducirtes und in CO_2 erkaltetes körniges CuO. Die gefundenen Stickstoffmengen stimmten immer sehr gut überein und schwankten nur innerhalb 0·1%. Dagegen gelang es uns nicht, durch Verbrennung mit Natronkalk im Caseïn ebensoviel Stickstoff wie nach Dumas oder wenigstens constante Zahlen dafür zu erhalten. Wir haben alle uns bekannt gewordenen Modificationen versucht, immer aber geringere oder schwankende Mengen gefunden. Lange und kurze

[1] Im hiesigen Laboratorium übrigens seit jeher gebräuchlich.

Röhren, sehr hohe oder mässige Temperatur, verschiedene Zusätze, sowohl blos mit der Substanz gemischt, als auch mit dem Natronkalk vor und hinter derselben, Titration der vorgeschlagenen Schwefelsäure mit Baryt oder Fällung mit $PtCl_4$ in der vorgeschlagenen Salzsäure, verschiedene Formen der Absorptionsapparate etc., alle diese Variationen lieferten nur ein unbefriedigendes Resultat; den relativ höchsten Stickstoffgehalt ergab noch die unverändert nach den Vorschriften Will-Varentrapp's ausgeführte Verbrennung. Nachdem es uns nicht an der nöthigen Übung und Umsicht gefehlt hat, da jeder von uns vorher bereits Hunderte von Stickstoffbestimmungen nach Will-Varentrapp ausgeführt hatte, so muss die Unbrauchbarkeit der Methode für den vorliegenden Fall im Principe derselben begründet sein. Zur Illustration des Gesagten seien aus der grossen Zahl der ausgeführten Analysen einige hier mitgetheilt.

Verbrennung des Caseïnpräparates *C* mit Natronkalk.

1. Nach Vorschrift Will-Varentrapp's . .	15·99% N
2. „ „ „ „ . .	15·95
3. Langes Rohr, hohe Temperatur	15·49
4. Kurzes „ „ „	15·53
5. Langes „ dunkle Rothglut	15·21
6. Kurzes „ „ „	15·41
7. Substanz mit Zucker gemischt	15·31
8. „ „ „ langes Rohr	15·22
9. „ und Natronkalk mit Zucker gemischt	14·49
10. Substanz mit weinsaurem Kalk gemischt .	14·80
11. Natronkalk mit Ätzbaryt gemischt . . .	14·79
12. „ und Substanz mit xanthogens. Kali gemischt	15·65

u. s. f.

Dieselbe Substanz ergab nach der Dumas'schen Methode:

16·27% Stickstoff
16·22 „
16·18 „

im Mittel . . 16·22% Stickstoff.

Ganz wider Erwarten erwies sich jedoch die Verbrennung mit Natronkalk zur Stickstoffbestimmung in den Kupfernieder-schlägen und in der ganzen Soja vollkommen brauchbar, zum Theil lässt sich diese Thatsache wohl durch den geringeren Stickstoffgehalt dieser Substanzen erklären, der zur Folge hat, dass der gleiche procentische Fehler weniger in die Augen springend wird; immer trifft aber dies doch nicht zu, wie aus der folgenden Tabelle unter Kupferniederschlag *c* ersichtlich ist. Es enthalten 100 Theile Trockensubstanz Stickstoff:

	nach Will-Varentrapp	nach Dumas
Sojabohne.....	7·17%	...7·23%
„	7·21	
Kupferniederschlag *a*..	6·10	6·04
„ *b*..	3·02	3·09
„ *c*..	10·79	10·84

Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass, obwohl die Will-Varentrapp'sche Methode zur Stickstoffbestimmung im reinen Caseïn unbrauchbar ist, dieselbe dennoch bei der Futteranalyse der ganzen Sojabohne ohne Bedenken angewendet werden kann. Auf jeden Fall müsste man jedoch, um ganz correct vorzugehen, zur Berechnung des Proteïngehaltes derselben den gefundenen Stickstoff nicht mit 6·25, sondern mit 6·1 multipliciren, entsprechend dem etwas höheren Stickstoffgehalt der Eiweisskörper der Soja, gegenüber dem conventionell angenommenen und dem ersteren Factor zu Grunde gelegten.

B. Die stickstofffreien Bestandtheile.

Unter diesen nehmen die in Äther löslichen und darunter wieder besonders das Fett, sowohl seiner Menge als Bedeutung nach, die hervorragendste Stelle ein. Über die Bereitung des Ätherextractes wurde bereits Mittheilung gemacht; es erübrigt hier nur mehr, über die weitere Trennung der im Äther löslichen Bestandtheile zu berichten. Diese stellen nach dem Verjagen des Äthers und mehrmaligem Ausschütteln des Rückstandes mit

warmen Wasser ein goldgelbes bis gelbbraunes Öl dar, das sich nach einiger Zeit in einen flüssigen und festen Antheil scheidet. Ersterer besteht aus fast reinem Fett, letzterer enthält ausserdem noch einige andere Körper und lässt sich durch heissen Alkohol zunächst in einen darin löslichen und einen unlöslichen Theil trennen. Giesst man das in heissem Alkohol Gelöste ab, dampft ein, löst nochmals in wenig Alkohol und versetzt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, so scheiden sich hiebei gelbe Flocken von Lecithin-Platinchlorid aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit fällt man mit KHO, filtrirt, verseift mit $Ba(HO)_2 + BaCl_2$ und extrahirt die Barytseife mit Äther; dieser hinterlässt dann nach dem Verdunsten schuppenförmige Krystalle von Cholesterin. Den in heissem Alkohol unlöslichen Theil der festen Ausscheidung des Rohextractes verseift man mit Kalilauge, extrahirt die Seife mit Äther, zersetzt dieses ätherische Extract nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit $CaCl_2$ und nimmt abermals in Äther auf. Nach dem Verdampfen desselben hinterbleibt ein Rückstand, der sich durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol in Cholesterin, einen wachs- und einen harzartigen Körper zerlegen lässt. Die Menge des Lecithins, Cholesterins, Wachses und Harzes zusammen beträgt etwa 5—10% des rohen Ätherextractes der Soja, der Rest, also 90—95%, besteht aus Neutralfetten. Das Sojafett enthält fast keine freien Fettsäuren, sondern besteht nahezu ausschliesslich aus neutralen Triglyceriden, von denen sich die der Stearinsäure und Palmitinsäure bei längerem Stehen oder niedriger Temperatur krystallinisch ausscheiden. Im frischen Zustande ist das Fett ölartig und hat den bekannten leguminosen Geschmack; nach längerer Aufbewahrung (2 Jahre) wird es ganz dickflüssig, jedoch nur sehr wenig ranzig. Nachträglich von Herrn C. Veutin im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen haben noch folgende Eigenschaften des Soja-Öles festgestellt. Das specifische Gewicht beträgt 0·8900 bei 15° C., 1 Grm. Soja-Öl braucht 191·8 Mgr. KOH zur Verseifung. Die Gesammtmenge der Fettsäuren beträgt 94·5%; der Erstarrungspunkt derselben liegt bei 25·4° C. Gegen Natronlauge und Säuren verschiedener Concentration (Calvert's Probe) zeigt das Soja-Öl nachstehendes Verhalten:

Reagens	Spec. Gewicht desselben	Gemisch von Öl und Reagens	
		Farbe	Consistenz
NaOH.....	1·34	gelb	starr
H_2SO_4.....	1·47	weissgelb, in lichtbraun übergehend	flüssig
H_2SO_4.....	1·53	drap	schmierig
H_2SO_4.....	1·635	schmutzig braun	flüssig
HNO_3	1·18	weissgelb	flüssig
HNO_3	1·22	weissgelb	schmierig
HNO_3	1·33	schmutzig gelb	flüssig
$HNO_3+H_2SO_4$	—	dunkelrothbraun	schmierig

Mit Quecksilber und Salpetersäure zusammengebracht (Massie'sche Probe)[1] gibt das Soja-Öl eine besonders charakteristische Reaction; das Gemisch wird zuerst rothbraun, welche Farbe nach 1—2 Tagen in ein lebhaftes Orangegelb übergeht, wobei das Gemenge zwar dickflüssiger wird, jedoch nicht erstarrt, sondern eine schmierige Consistenz beibehält.

Der durch Äther erschöpfte Soja-Rückstand enthält an stickstofffreien Bestandtheilen: eine kleine Menge reducirenden Zucker und beiläufig 10% rechts polarisirendes und durch Alkohol fällbares Dextrin. Ausserdem Stärke, schätzungsweise weniger als 5% und Cellulose. Die Stärkekörnchen der Soja, die sich erst nach der Entfernung des Fettes mit Jod bläuen, sind ausserordentlich klein; die grössten noch immer kleiner als die Bruchstücke der Reisstärke, die kleinsten etwa von der gleichen oder

[1] Journal de Pharm. et Chemie 1870.

noch geringeren Grösse wie die kleinsten Weizenstärkekörnchen. Die Form derselben ist linsenförmig mit theils kreisrunder, theils ellyptischer Contour. In den Zellen liegen die Stärkekörnchen in Gruppen beisammen, die oft das Bild geben, als ob die ganze Gruppe nur ein zusammengesetztes Korn wäre, was aber nicht der Fall ist, oder auch, als ob, ähnlich wie bei der Zelltheilung Mutter- und Tochterzelle, hier grosses und kleines Korn an einer Stelle noch zusammenhängen würden.

Am Schlusse der vorliegenden Mittheilung angelangt lassen sich die Ergebnisse unserer Untersuchung der Soja-Bohne folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Soja enthält keine Kleberproteïnstoffe und nur sehr geringe Mengen von Amidokörpern.
2. Der in Kaliwasser lösliche Eiweisskörper ist identisch mit dem durch Wasser oder 10%ige NaCl-Lösung extrahirten und erweist sich als Caseïn, das dem Legumin aus Hülsenfrüchten am nächsten kommt. Im aschefreien Zustande besteht es aus: C = 51·24%, H = 6·99%, N = 16·38%, S = 0·47%, O = 24·92%.
3. Die aus dem Filtrat vom Caseïn beim Kochen niederfallende als Albumin bezeichnete Eiweisssubstanz unterscheidet sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften wesentlich vom gewöhnlichen Albumin, gleicht dagegen sehr dem Albumin aus Erbsen. Das Soja-Albumin ist möglicherweise ein Umwandlungsproduct des Caseïns und enthält aschefrei: C = 52·58%, H = 7·00%, N = 17·27%.
4. Die aus den Mutterlaugen vom Caseïn und Albumin durch Kupfersalze abgeschiedenen stickstoffhältigen Niederschläge bestehen zum grössten Theile aus Kupferoxydverbindungen des der Fällung entgangenen Caseïns, verunreinigt mit stickstofffreien Substanzen.
5. Der Stickstoff in dem durch Kaliwasser erschöpften Rückstand der Soja gehört dem unlöslich gewordenen Caseïn an. Durch längere Aufbewahrung oder Rösten der Sojabohne wird die Menge desselben vermehrt, indem schliesslich fast das ganze Caseïn in die unlösliche Modification übergeht.

6. Von den im Kaliwasser löslichen stickstoffhältigen Bestandtheilen der Soja entfallen über 90% auf das Caseïn und 1·5—2% auf das Albumin.
7. Die Verbrennung mit Natronkalk ist zur Bestimmung des Stickstoffs im Caseïn nicht brauchbar, unbedenklich anwendbar dagegen zur Ermittlung desselben in der ganzen Soja.
8. Der in Äther lösliche Theil der Soja besteht aus 90—95% Neutralfett und 5—10% Cholesterin, Lecithin, Wachs und Harz.
9. Unter den übrigen stickstofffreien Bestandtheilen finden sich ausser Cellulose eine kleine Menge Zucker, annähernd 10% Dextrin und weniger als 5% Stärke; letztere in sehr kleinen, runden Einzelnkörnern.
10. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist die Zusammensetzung der Soja-Bohne in runden Zahlen folgende:

Wasser	10 %
Lösliches Caseïn	30
Albumin	0·5
Unlösliches Caseïn	7
Fett	18
Cholesterin, Lecithin, Harz, Wachs	2
Dextrin	10
Stärke (weniger als)	5
Cellulose	5
Asche	5

Zucker, Amidokörper u. dgl. kleine Mengen.

Studien über Caffeïn und Theobromin.

Von **Rich. Maly** und **Rud. Andreasch** in Graz.

(V. Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Caffeïn; Caffeïdincarbonsäure.

Die Einwirkung von Alkalien auf Caffeïn ist noch nicht systematisch untersucht worden; das was man bisher dabei erhalten hat, sind Zersetzungsproducte, die secundären Reactionen angehören. So hat Wurtz[1] 1850 gezeigt, dass sich aus Caffeïn beim Destilliren mit Kali direct Methylamin bildet, welches ein Jahr früher Rochleder gelegentlich der Chloreinwirkung aus Caffeïn erhalten hatte.

Mulder[2] behandelte mit Barytwasser und gab an, dass sich das Caffeïn beim Erwärmen damit in Alkohol, Cyansäure und ameisensaures Ammon spalten sollte, wobei die Cyansäure weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfalle. Diese Angaben wurden von A. Strecker[3] als irrig erkannt, welcher die Baryteinwirkung besser untersuchte und dabei eine neue Base, das Caffeïdin, entdeckte, für dass er die Bildungsgleichung:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Caffeïdin}}{C_7H_{12}N_4O} + CO_2$$

---

[1] Compt. rend. **30**, 9. Durch Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharm. Band **10**, 106.

[2] Annal. Chem. Pharm. **28**, 321.

[3] Annal. Chem. Pharm. **123**, 360.

aufstellte. Dabei entstanden jedoch beträchtliche Mengen von Nebenproducten, es entwichen Ammoniak und Methylamin und in der Mutterlauge des als Sulfat abgeschiedenen Caffeïdins blieben noch andere nicht näher untersuchte Substanzen zurück. Unter diesen fand O. Schultzen[1], wenn das Kochen mit Barytwasser sehr lange Zeit (60 Stunden) fortgesetzt worden war, Ameisensäure und einen Körper $C_3H_7NO_2$.

Letztere Substanz erkannten dann Rosengarten und Strecker[2] als Sarkosin und sie bestätigten die schon von Schultzen für die vollständige Zersetzung des Caffeïns unter der andauernden Barytwirkung gegebene Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2CH_5N + NH_3 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2,$$

welche allerdings nicht durch quantitative Bestimmungen erhärtet ist.

So viel ist bisher über die Einwirkung starker Basen auf Caffeïn bekannt, aber wer einmal die Darstellung von Caffeïdin nach Strecker oder Schultzen versucht, wird über die höchst geringe Ausbeute daran sehr unbefriedigt sein und erkennen, dass schon von Anfang an bei der Einwirkung des kochenden Barytwassers alle die zuletzt genannten Zerfallproducte auftreten.

Es ist uns bei Neuaufnahme der Untersuchung durch besonderes Masshalten in der Einwirkung der Alkalien und vornehmlich der Temperatur gelungen, die störende Bildung von Zersetzungsproducten zu vermeiden. Dabei hat sich ferner ergeben, dass auch das Caffeïdin ein secundäres Product ist, dass vielmehr das Caffeïn bei gelinder Einwirkung der Alkalien zunächst fast vollständig unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in eine neue Säure:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Neue Säure}}{C_8H_{12}N_4O_3}$$

übergeht, welche dann erst für sich beim Kochen mit Wasser glatt in Caffeïdin und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_8H_{12}N_4O_3 = C_7H_{12}N_4O + CO_2$$

---

[1] Zeitschr. f. Chemie N. f. **3**, 614, 1867.

[2] Annal. Chem. Pharm. **157**, 1.

zerfällt, und die wir daher Caffeïdincarbonsäure nennen wollen.

Man kann auf sehr einfache Art die Bildung einer Säure aus dem Caffeïn constatiren, denn die Säure ist so stark, dass ihre Alkalisalze neutral reagiren. Übergiesst man Caffeïn mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und lässt in verschlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man sich auch überzeugen kann, dass kein Sauerstoff absorbirt wird, so sieht man das für sich sehr schwer lösliche Caffeïn völlig oder bis auf ein paar stärkere Nadeln binnen mehreren Tagen verschwinden, und nun reicht ein geringer Säurezusatz aus, die neutrale Reaction herzustellen, während der grösste Theil des Alkali gebunden erscheint.

Beispielsweise sei folgender Titrirversuch angeführt:

15 Grm. krystallisirtes Caffeïn (Mol. = 212) wurden mit einer kalten Lösung von einem Äquivalent Kalihydrat (3·96 Grm.) 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wonach fast alles Caffeïn verschwunden war. Die Flüssigkeit reagirt noch alkalisch, wird aber auf Zusatz von 0·559 Grm. Schwefelsäure, welche 0·67 Grm. KOH äquivalent sind, neutral. Daher ist so viel Säure entstanden, als zum Neutralisiren von 3·96 minus 0·67 Grm. = 3·29 Grm. KOH nothwendig sind, oder 82·8% des Caffeïns sind in eine einbasische Säure verwandelt worden. Ein kleiner Theil Caffeïn war unangegriffen geblieben und konnte aus der Lösung nach der Titrirung mittelst Chloroform ausgeschüttelt werden.

Die Darstellung der Caffeïdincarbonsäure ist demnach ein sehr einfacher Process und besteht darin, das Caffeïn mit verdünnter Lauge stehen zu lassen, wobei man am besten thut, es als feinen Nadelbrei anzuwenden, indem man in heissem Wasser löst und rasch erkalten lässt.

Zum Brei setzt man dann die Alkalilösung, wobei Natron oder Kali die gleiche Wirkung ausüben und ein mässiger Überschuss ohne Belang ist. Bei Mengen von etwa 15 Grm. ist binnen circa 14 Tagen alles oder nahezu alles Caffeïn verschwunden und die Flüssigkeit hat keine Spur von Methylamin- oder Ammoniakgeruch. Bei besonders sorgfältiger Arbeit ist die Temperatur nicht zu erhöhen; handelt es sich um Zeitgewinn, so kann die Säurebildung sehr beschleunigt werden, wenn man das in einem

verstopften Kolben befindliche Gemisch in Wasser von 30° C. stellt, stärkeres Erwärmen aber vermeidet. Man kommt dann leicht in ebensoviel Stunden zum Ziele, als man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur Tage braucht, aber geringer Methylamingeruch ist dann wohl immer schon bemerkbar.

Aus der erhaltenen Flüssigkeit kann man die Caffeïdincarbonsäure zunächst entweder als Kali- oder als Kupfersalz abscheiden.

1. Abscheidung als Kalisalz. Nach dem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt mehrere Male die unangegriffenen Caffeïnreste mittelst Chloroform aus, filtrirt von etwelchen Flocken und verdunstet über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume. Nachdem die Flüssigkeit nach wochenlangem Verdunsten dickflüssig geworden ist und sich Kaliumsulfat ausgeschieden hat, corrigirt man die wieder schwach alkalisch gewordene Reaction mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure und behandelt zur Abscheidung des Kaliumsulfates mit starkem Alkohol, worin sich das organische Kalisalz leicht löst. Nach neuerlichem Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit im Vacuum hinterbleibt das caffeïdincarbonsaure Kalium als im Wasser und Alkohol leicht löslicher gelblicher, klarer Syrup, der auch nach dreimonatlichem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt war. Bei diesen Eigenschaften ist das Kalisalz (das Natronsalz wurde in gleicher Weise nicht abgeschieden) zur Analyse nicht geeignet, sondern muss erst in ein Salz eines schweren Metalles umgewandelt werden, wesshalb sich zur Gewinnung und Verarbeitung der Caffeïdincarbonsäure zweckmässiger von vorneherein

2. die Abscheidung als Kupfersalz empfiehlt, das als das am meisten charakteristische Salz bezeichnet werden muss. Dabei kommt man ohne monatlanges Abdunsten und sehr rasch zum Ziele. Man neutralisirt die ursprüngliche alkalische Lösung mit Essigsäure und versetzt nun, sich nicht um die Reste unveränderten Caffeïns kümmernd, mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer, wobei sich die Flüssigkeit, ohne dass sofort ein Niederschlag entstünde, dunkelgrün färbt. Erst nach etwa einer Viertelstunde, allenfalls beschleunigt durch Umrühren, beginnt die Ausscheidung des caffeïdincarbonsauren Kupfers als

fein krystallinischer, lebhaft himmelblauer Niederschlag, der sich noch eine zeitlang stark vermehrt. Wenn nach dem Absetzen die überstehende farblose Flüssigkeit sich mit essigsaurem Kupfer neuerdings grün färbt, fügt man noch davon hinzu und wiederholt dies, so lange noch Grünfärbung eintritt, vermeidet aber einen Überschuss von Kupferacetat, da das frisch gefällte caffeïdincarbonsaure Kupfer darin nicht unlöslich ist und man Verlust erleiden würde.

Durch Abfiltriren und Auswaschen wird das Kupfersalz sofort rein erhalten; man kann es übrigens auch in verdünntem Ammoniak lösen und mit Essigsäure wieder ausfällen. Aus dem Filtrat vom Kupfersalz erhält man beim Abdampfen immer noch etwas Caffeïn zurück, das weiter zu benützen ist, und nach dessen Auskrystallisiren bleibt eine dicke Mutterlauge, die das essigsaure Kalium, etwas essigsaures Kupfer und, wie es scheint, meist auch etwas Caffeïdincarbonsäure enthält; denn während deren Kupfersalz in Wasser kaum löslich ist, so wird die Löslichkeit doch durch die Gegenwart der Acetate so alterirt, dass sich ein Theil der Fällung entzieht, der dann nicht mehr zu gewinnen ist.

Bezüglich der Ausbeuten an Kupfersalz geben die folgenden Zahlen Aufschluss.

1. Aus 30 Grm. krystallisirtem Caffeïn wurden 22 Grm. trockenes caffeïdincarbonsaures Kupfer und 4 Grm. Caffeïn zurück erhalten, so dass also nur 26 Grm. Caffeïn in Rechnung zu setzen sind. Dies gibt eine Ausbeute auf angewandtes Caffeïn berechnet von 84·5%, während die Theorie 114% verlangt.

2. Aus 40 Grm. krystallisirtem Caffeïn wurden über 23 Grm. Kupfersalz und 13 Grm. Caffeïn zurück erhalten, so dass also nur 27 Grm. Caffeïn in Reaction getreten erscheinen. Dies gibt eine Ausbeute von 85·2% gegen die berechneten 114%.

Da das Kupfersalz den Ausgangspunkt für die Abscheidung der freien Säure und die Darstellung der anderen Salze bildet, so folgen zunächst die

Analysen des Kupfersalzes.

Das Kupfersalz ist ein himmelblaues, mässig schweres Pulver, unter dem Mikroskop krystallinische Warzen oder Körnchen zeigend; es ist in Wasser fast, im Alkohol ganz

unlöslich. Über Schwefelsäure oder im Vacuum getrocknet verliert es bei 100° nichts mehr an Gewicht. Es ist stark hygroskopisch. Die Analysen sind mit Substanzen von vielen verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0·815 Grm. in Schwefelsäure gelöst, gaben nach den Fällen mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Niederschlages im offenen Tiegel 0·1307 Grm. Cu_2S. Cu O = 0·1043 Grm. Cu = 12·80% Kupfer.

II. 0·6585 Grm bei 105° getrockneter Substanz, in Schwefelsäure gelöst, gaben nach Abrauchen des getrockneten Niederschlags mit Salpetersäure 0·1075 Grm. Cu O = 0·08584 Grm. Cu = 13·03% Kupfer.

III. 0·2242 Grm. gaben 0·323 Grm. CO_2 und 0·098 Grm. H_2O.

IV. 0·2305 Grm. gaben 44·75 C. C. Stickstoff bei 14° und 731·2 Mm. Druck.

V. 0·5145 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben nach Auflösen in Schwefelsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Abrauchen des Niederschlages mit concentrirter Salpetersäure im Tiegel 0·0832 Grm. Cu O = 0·06645 Grm. Kupfer.

Caffeïdincarbonsaures Kupfer $C_8H_{11}\frac{Cu}{2}N_4O_3$ verlangt		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	39·55%	—	—	39·29	—	—
H	4·53 „	—	—	4·85	—	—
Cu	13·02 „	12·80	13·03	—	—	12·92
N	23·07 „	—	—	—	22·32	—
O	19·83 „	—	—	—	—	—

Die freie Caffeïdincarbonsäure.

Die freie Säure kann man aus dem Kupfersalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhalten; man suspendirt es in kaltem Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das Schwefelkupfer setzt sich sehr gut ab und das wasserklare stark sauer reagirende Filtrat dunstet man ohne jede Anwendung von Wärme in flachen Schalen unter der Luftpumpe ein. Die Flüssigkeit wird dick und syrupartig und erst ganz zuletzt erstarrt sie zu einer weichen, aus wawellitartigen Nadelgruppen bestehenden Masse.

Zur Reinigung haben wir es am besten gefunden, in Chloroform zu lösen und mit wasserfreiem Benzol zu fällen. Die Fällung ist anfänglich ein dickes, zähes Öl, es erstarrt aber nach dem Abgiessen der Chloroform-Benzolmischung an der Luft nach

einiger Zeit zu einer weissgelblichen, wenig krystallinischen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse. Die wässerige Lösung ist stark sauer, und gibt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Kupferacetat sofort das beschriebene Kupfersalz. In Alkohol ist die Caffeïdincarbonsäure ebenfalls leicht löslich, nicht in Benzol. Sie schmilzt nicht unzersetzt, sondern unter Gasentwicklung und Braunfärbung, stärker erhitzt entweichen Dämpfe, die durchdringend riechen wie jene von verbranntem Caffeïdin, aber nicht auch purpurn gefärbt sind.

Analysen:

I. 0·232 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·382 Grm. CO_2 und 0·1235 Grm. H_2O.

II. 0·217 Grm. gaben 51·0 C. C. Stickstoff bei 14° und 729 Mm. Druck.

Caffeïdincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$ verlangt			Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	45·28%	44·90	—
H_{12}	12	5·66	5·91	—
N_4	56	26·42	—	26·93
O_3	48	22·64	—	—
Mol. =	212	100·00%		

Zersetzung der Caffeïdincarbonsäure beim Kochen.

Kocht man eine wässerige Lösung, so entweicht andauernd Kohlensäure, die saure Reaction nimmt ab und es hinterbleibt ein röthlich gefärbtes Öl, das mit etwas Schwefelsäure zusammengerührt und mit Alkohol übergossen zu einer weissen Nadelmasse von Caffeïdinsulfat erstarrt.

Von einem so erhaltenen Präparate gaben 0·3305 Grm. mit Chlorbaryum gefällt 0·294 Grm. $BaSO_4$=0·12365 Grm. H_2SO_4 = 37·40% Schwefelsäure, während das Caffeïdinsulfat $C_7H_{12}N_4O$. H_2SO_4 36·84% Schwefelsäure enthält. Die Spaltung verläuft daher völlig glatt.

Daraus ergibt sich eine viel vortheilhaftere Methode zur Darstellung von Caffeïdin, als es die ältere Methode von Strecker ist. Es ist schon oben bemerkt worden, dass dabei der grösste Theil von Caffeïn weitgehend zersetzt wird und die

Ausbeute eine geringe ist, wenigstens nach unseren Erfahrungen, und von anderer Seite sind keine näheren Angaben darüber gemacht. Auch die Methode von Schultzen, statt Barythydrat alkoholische Kalilauge zu nehmen, gab uns keine gute Ausbeute.

Man wird aber nunmehr das Caffeïdin zweckmässig aus dem caffeïdincarbonsauren Kupfer darstellen, denn es ist klar, dass die langwierige Abscheidung der freien Caffeïdincarbonsäure dazu ganz unnöthig ist; man braucht bloss das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, das Filtrat rasch einzudampfen und darauf mit concentrirter Schwefelsäure zu versetzen.

Aus 22 Grm. caffeïdincarbonsaurem Kupfer erhielten wir so beispielsweise 15·3 Grm. rein weisses Caffeïdinsulfat, während sich 24 Grm. berechnen würden. Auf Caffeïn selbst bezogen, beträgt dies nach Abzug des wieder gewonnenen Caffeïns etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute [1].

Weitere Salze der Caffeïdincarbonsäure.

Kalksalz, $C_8H_{11}\frac{Ca}{2}N_4O_3$, wurde aus dem Kupfersalz dargestellt, indem man dieses mit verdünnter Kalkmilch digerirte, filtrirte, den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure entfernte und die Lösung an einem lauen Orte verdunsten liess. Dieselbe trocknete zu einem dicken, klaren farblosen Syrup ein, der zuletzt unmittelbar vor dem Trockenwerden zu weissen krystallinischen Krusten und Wucherungen erstarrt.

Analyse. 0·301 Grm. Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht, 0·0825 Grm. $CaSO_4 = 8·1\%$ Calcium; berechnet 8·6%.

Barytsalz wurde aus der Kupferverbindung mittelst Barytwasser in analoger Weise wie das Kalksalz dargestellt. Es hinterbleibt als glasheller, spröder, gummiartiger, in Wasser leicht löslicher Körper.

---

[1] Entgegen der Angabe von E. Schmidt (Berichte d. d. chem. Gesellsch. **14**, 816) haben wir gefunden, dass das freie Caffeïdin neutral reagirt, mindestens lässt sich das Caffeïdinsulfat unter Anwendung von Lakmus oder Corallin wie freie Schwefelsäure mit Lauge titriren. (Z. B. gefunden 36·61% H_2SO_4, berechnet 36·84%.)

Zinksalz, $C_8H_{11}\frac{Zn}{2}N_4O_3$ ist in Wasser kaum löslich, das Filtrat einer mit Zinkoxyd digerirten wässerigen Lösung der freien Säure enthält nur Spuren von Zink. Neutralisirt man die Caffeïdincarbonsäure mit Ammoniak, so erhält man mit Chlorzink einen weissen dicken, gelatinösen Niederschlag, der sich in einem Überschusse von Chlorzink leicht und klar auflöst. Zur Analyse wurde das Ammonsalz mit Zinkvitriol ausgefällt, da dieser im Überschusse nicht merklich lösend wirkt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag stellt getrocknet eine fast weisse, schuppige mattglänzende Masse dar. Bei 100° unveränderlich.

Analyse. 0·529 Grm. im Platintiegel mit Salpetersäure wiederholt abgeraucht und geglüht gaben 0·086 Grm. Zinkoxyd = 0·069 Grm. Zink = 13·04% Zn; berechnet 13·35% Zn.

Cadmiumsalz, $C_8H_{11}\frac{Cd}{2}N_4O_3$. Die wässerige, durch Schwefelwasserstoff aus dem Kupfersalze erhaltene Lösung der freien Säure mit Cadmiumhydroxyd digerirt, löst einen Theil davon auf, während ein anderer Theil des gebildeten Salzes als sandiges Pulver dem unangegriffenen Cadmiumoxyd beigemengt bleibt. Das wasserklare Filtrat, am lauen Orte verdunstet, gibt nach einigen Tagen meist lose, farblose, lebhaft glänzende Krystalle, welche im Vacuum verwittern, aber schon im Exsiccator wieder etwas Wasser aufnehmen. In Wasser ist es schwierig löslich.

Analyse. 0·414 Grm. bei 105° getrockneter Substanz, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0·108 Grm. Schwefelcadmium = 0·084 Grm. Cadmium = 20·29%; berechnet 20·97% Cd.

Mangansalz, $C_8H_{11}\frac{Mn}{2}N_4O_3$. Die freie Säure mit Mangancarbonat bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, gibt ein klares Filtrat, das, bei gelinder Wärme verdunstet, weisse, ziemlich grosse, harte Krystalle absetzt, die einmal gebildet, in Wasser nur sehr langsam löslich sind. Es ist bei 100° unveränderlich.

Analyse. 0·2517 Grm. gaben 0·0392 Grm. Mn_3O_4 = 10·93% Mangan; berechnet 11·30% Mn.

Das Silbersalz ist ganz unbeständig; frisch gefälltes Silberoxyd löst sich zwar leicht in wässeriger Caffeïdincarbon-

säure, aber schon nach einigen Stunden tritt Reduction des Silberoxydes ein.

Das Bleisalz ist in Wasser löslich.

Quecksilberchloridverbindung. Sublimatlösung ist ein empfindliches Reagens auf die Caffeïdincarbonsäure, deren lösliche Salze noch in verdünnter Lösung damit einen mächtigen weissen Niederschlag geben, der aber kein einfaches Quecksilbersalz ist, da er noch Chlor enthält. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gibt die Verbindung ein salzsäurehältiges Filtrat, das eingedampft salzsaures Caffeïdin hinterlässt.

Zur Darstellung eines analysirbaren Productes wurde ein Theil der ursprünglichen Flüssigkeit, wie sie sonst auf Kupfersalz verarbeitet wurde, statt mit Essigsäure mit verdünnter Salzsäure so neutralisirt, dass sie eher noch spurenweise sauer war, und dann mit Sublimatlösung versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand, die sich bald in einen voluminösen Niederschlag verwandelte. Das Filtrat davon gab nochmals auf Sublimatzusatz eine starke weisse Fällung. Beide Niederschläge verhielten sich gleich.

Analyse. Von der zweiten Fällung gaben 0·890 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz beim Glühen mit Kalk 0·4665 Grm. metallisches Quecksilber oder 52·3% Hg.

Wahrscheinlich ist der Körper daher eine Verbindung von caffeïdincarbonsaurem Quecksilber mit Quecksilberchlorid von der Formel: $C_8H_{11}\frac{Hg}{2}N_4O_3 + HgCl_2$, denn diese verlangt einen Quecksilbergehalt von 51·6%, was einigermassen zur gefundenen Zahl stimmt.

Einwirkung von Alkalien auf Theobromin.

Nach dem Vorhergehenden war es sehr wahrscheinlich, dass das Theobromin sich zu Basen ebenso verhalten würde, wie das Caffeïn, dass es also zunächst eine Säure bilde und dass aus dieser durch Kochen unter Kohlensäureabspaltung die dem Caffeïdin nächst niedrigere homologe Basis entstehen würde, die man dann Theobromidin nennen müsste.

Wider Erwarten trat dies Alles nicht ein; das Theobromin ist gegen Laugen widerstandsfähig, gibt keine Säure und kein

Theobromidin. Es verhält sich vielmehr selbst wie eine Säure, bindet Alkalien und Erden und gibt damit einfache Salze.

Folgender Versuch zeigt dies haarscharf. 10 Grm. Theobromin wurden mit 250 CC. einer titrirten Lauge (10 CC. = 108·8 Mg. NaOH) übergossen und das Ganze auf 300 CC. gebracht. Die darin enthaltene Basis betrug etwas mehr als 1 Äquiv. auf 1 Mol. Theobromin. Schon nach ein paar Stunden war alles Theobromin aufgelöst und als 10 CC. davon (8·3 CC. Lauge enthaltend) mit Corallin titrirt wurden, wurde genau die berechnete Menge, d. h. 8·3 CC. Säure bis zum Neutralpunkte verbraucht, während das Theobromin sich dabei als weisses Krystallmehl abschied. Es war also keine Spur einer Säurebildung eingetreten und das Theobromin war einfach als solches durch die Basis gelöst gewesen. Selbst nach 14tägigem Stehen der ursprünglichen Lösung gab ein zweiter Titrirversuch genau das gleiche Resultat, ebenso ein dritter, nachdem die alkalische Lösung vorher gekocht worden war.

Um zu sehen, ob nicht bei Anwendung stark überschüssigen Natrons doch eine Einwirkung stattfände, wurden 20 CC. der obigen Lösung nach Zusatz von viel stärkerer Natronlauge im Silbertiegel zur Trockne gedampft, befeuchtet und wieder eingedampft, aber auch da konnte fast alles Natron beim Rücktitriren gefunden werden, während sich das Theobromin dabei wieder abschied.

Dass auch bei der Natroneinwirkung weder Ammoniak noch Methylamin entwichen, geht schon aus dem Vorstehenden hervor. Diese starke Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien unterscheidet das Theobromin sehr vom Caffeïn.

Theobrominnatrium. Wird in Natronlauge so viel Theobromin gebracht, dass nach längerem Stehen noch ein Theil ungelöst bleibt, davon filtrirt und das Filtrat unter der Pumpe langsam verdunstet, so bleiben milchweisse Krusten und Ringe ohne deutlich krystallinisches Gefüge von Theobrominnatrium. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, reagirt stark alkalisch, wird durch Kohlensäure zerlegt und zieht auch an der Luft Kohlensäure an, so dass von einer Natriumbestimmung abgesehen wurde.

Die wässerige Lösung gibt mit Metallsalzen folgende Niederschläge:

Mit Silbernitrat weisse gelatinöse Fällung, die sich beim Kochen nicht löst und am Lichte nur langsam schwärzt;

mit Bleiacetat weissen, beim Kochen leicht, in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag;

mit Sublimat anfangs nichts, nach einiger Zeit weissen krystallinischen, aus mikroskopischen Kugelgestalten mit nadelförmiger Oberfläche bestehenden Niederschlag;

mit Chlorzink weisse Fällung.

Theobrominbaryum $C_7H_7\frac{Ba}{2}N_4O_2$. Bringt man Theobromin in Barytwasser, so erstarrt bald die ganze Masse, so dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst; unter dem Mikroskope entwirrt sich der Brei als ein Haufwerk feiner dünner, gleichmässiger Nadeln. Durch Auflösen in heissem Wasser, Filtriren nnd langsames Abkühlen des Filtrates erhält man das Theobrominbaryum in etwas grösseren Nadeln, die in Masse eine schneeweisse, lockere, etwas seidenglänzende Substanz darstellen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, aber doch so viel, dass es von Silbernitrat gefällt wird. Es reagirt alkalisch und wird von Kohlensäure zerlegt. Kühlt man die heisse wässerige Lösung rasch etwa durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser ab, so erhält man eine steife klare Gallerte, gerade wie Kieselsäuregallerte aussehend. Auch wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum versetzt, entsteht ein ebensolcher durchscheinender amorpher Klumpen. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung förmlich zur Flüssigkeit und nun kann man nach Belieben durch langsames oder rasches Abkühlen wieder den Nadelbrei oder die Gallerte erhalten, welche letztere aber nach längerem Stehen allmälig in erstere Form übergeht. Giesst man ein wenig der heissen Lösung auf einen kalten Gegenstand, so erstarrt sie und kann wie eine Membran abgezogen werden.

Analyse. 0·424 Grm. der bei 105° getrockneten Verbindung gaben im Tiegel verbrannt und dann mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1955 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 27·11% Ba; berechnet 27·68%.

Oxydation des Caffeïdins mit Chromsäure.

Nachdem früher in der ersten und zweiten Abhandlung gezeigt worden ist, dass durch Chromsäuremischung das Caffeïn sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 2H_2O + 3O = \underset{\text{Cholestrophan}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

zerlegt und der Process auch durch quantitative Bestimmungen erhärtet worden ist, erschien es für die Erkennung der Constitution des Caffeïdins von besonderem Interesse, auch hier die Zerlegung unter dem Einflusse des gleichen Reagens zu studiren, da hiebei Aussicht war zu erkennen, welches Kohlenstoffatom dasjenige ist, das schon bei der Caffeïdinbildung austritt, und welches daher in den Zersetzungsproducten des Caffeïdins nicht mehr erscheinen kann.

Es wurden 5 Grm. schwefelsaures Caffeïdin mit 5·6 Grm. Kaliumdichromat und 6 Grm. mit Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen. Die Ergrünung beginnt hier sehr rasch, schon bei gewöhnlicher Temperatur; durch Erwärmen am Wasserbade während einiger Stunden wurde die Oxydation vollendet. Das angewandte Oxydationsgemisch entsprach 3 Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Caffeïdin. Durch sehr häufiges Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren erhielt man einen Rückstand, der, aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, weisse, lockere, seidenglänzende Krystalle gab, die sich in folgender Weise verhielten:

1. Mit etwas Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt, gab ihre Lösung keine Trübung; es war der Körper daher nicht Cholestrophan und überhaupt keine Parabansäure.

2. Beim Kochen mit Lauge durch eine Minute entwich Methylamin, und beim Versetzen mit Chlorcalcium und Essigsäure erhielt man Calciumoxalat.

3. Beim Erhitzen im trockenen Proberöhrchen gaben die Krystalle ein weisses leichtes, wolliges Sublimat.

Der Körper ist also Dimethyloxamid, das wir schon früher häufig in den Händen hatten und daher leicht als solches

erkannten. Von Cholestrophan, dem Chromsäureoxydationsproducte des Caffeïns, entsteht keine Spur.

Damit ist das Kohlenstoffatom schon erkannt, welches im Caffeïn, nicht mehr aber im Caffeïdin enthalten ist:

Caffeïn gibt:	Caffeïdin gibt:
$CO\begin{cases} NCH_3-CO \\ NCH_3-CO \end{cases}$	$\begin{matrix} NHCH_3-CO \\ \vert \\ NHCH_3-CO \end{matrix}$
Cholestrophan	Dimethyloxamid.

Wenn dies richtig ist, so mussten die übrigen directen Oxydationsproducte die gleichen sein wie beim Caffeïn, und es mussten 2 Mol. Kohlensäure auftreten.

Es wurde desshalb ein neuer Oxydationsversuch gemacht und dabei die entwickelte Kohlensäure quantitativ bestimmt. Das gewogene Caffeïdinsulfat und die berechnete Menge von Chromsäuremischung kamen zu diesem Zwecke in eine kleine Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mit einem Rückflusskühler, dann mit zwei Chlorcalciumröhren, dem gewogenen Kaliapparate sammt Kalirohr und einem Schutzrohre in Verbindung stand. Während des Erhitzens der Retorte wurde durch den ganzen Apparat ein langsamer Luftstrom hindurch gesaugt.

1·091 Grm. Caffeïdinsulfat gaben nach $1^1/_2$stündigem Kochen 0·352 Grm. Kohlensäure; nachdem neuerdings $^1/_2$ Stunde gekocht und noch $^1/_2$ Stunde Luft hindurch gesaugt worden war, hatten sich noch 0·004 Grm. im Ganzen also 0·456 Grm. Kohlensäure entwickelt, was gut dazu stimmt, dass auf 1 Mol. Caffeïdin 2 Mol. Kohlensäure entweichen.

Gefunden:	Berechnet:
$32\cdot63\%\ CO_2$	$33\cdot08\%\ CO_2$.

Das Caffeïdin oxydirt sich daher nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Caffeïdin.}}{C_7H_{12}N_4O}+2H_2O+3O=\underset{\text{Dimethyloxamid.}}{C_4H_8N_2O_2}+2CO_2+CNH_5+NH_3$$

Der Versuch, das Caffeïdin mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure zu oxydiren, hat bisher zu keinen fassbaren Producten geführt.

Physiologisch-chemische Bemerkungen über das Caffeïn.

Das Caffeïn widersteht der Fäulniss sehr, was von vorne herein nicht zu erwarten war, denn die im Ganzen so sehr beständige verwandte Harnsäure zerlegt sich, wenn ihre Lösung in Natriumphosphat bei 20—30° stehen bleibt, in Folge der durch die natürliche Einsaat sich entwickelnden Bacteriencultur; nach 8—14 Tagen erfolgt keine Ausscheidung mehr nach dem Ansäuern, die Harnsäure ist verschwunden, und von ihren Zersetzungsproducten ist Harnstoff nachweisbar (Lex R.[1]).

Das Caffeïn bringt man durch Stehenlassen seiner Lösung bei Brutwärme hingegen nicht zur Veränderung; es wurden desshalb 5 Grm. Caffeïn in einem Liter Wasser gelöst und ein paar Cubikcentimeter eines in stinkender Fäulniss begriffenen, an Bacterien sehr reichen Pankreasinfuses zugesetzt, und die Flüssigkeit erst 8 Tage im Brütkasten, dann von Juli bis October bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit konnte man durch Abdampfen so gut wie alles Caffeïn wieder erhalten. Es bleibt also unzersetzt auch gegenüber einer üppigen Bacteriencultur.

Über das Verhalten des Caffeïns im Thierkörper und seine Ausscheidung durch den Harn sind die vorliegenden Angaben spärlich; nach Lehmann[2] ist weder Caffeïn noch Theobromin im Harn wieder zu entdecken, eine Angabe, die auch in vielen anderen Werken z. B. Neubauer's Harnanalyse (7. Aufl. 160, 1876) sich findet. Hammarsten[3] konnte ganz kleine zu Harn hinzugesetzte Caffeïnmengen durch Ausziehen mit Alkohol und Benzol wieder finden. Nur A. Strauch[4] hat sich mit dem Auffinden des Caffeïns, nachdem Katzen, Hunde oder Meerschweinchen mit Gaben von 0·37 bis 0·5 Grm. vergiftet worden waren, beschäftiget; er konnte im Blute der Thiere durch Behandlung des Rückstandes mit Chloroform und des darin

---

[1] Jahresb. f. Thierchem. 2, 37.
[2] Lehrb. d. physiol. Chem. 2. 367, 1853.
[3] Neubauer-Huppert. 8. Aufl., 1881.
[4] Jahresb. f Chemie pro 1867, red. v. Will.

löslichen Theiles mit Chlorwasser (nach Schwarzenbach) das Caffeïn wieder erkennen.

Wir haben einige Versuche gemacht, die zur Ergänzung der spärlichen Kenntnisse über den Übergang dieses wichtigen, täglich genossenen Körpers in den Harn und über die eventuellen Veränderungen desselben in der Blutbahn beitragen sollten [1].

Das Caffeïn wurde an einem kleineren Hunde in Form von trockenen Stärkekleisterpillen verfüttert, von denen jede 10 Mgr. Caffeïn enthielt und die in ein Stückchen Fleisch eingewickelt, verschluckt wurden. Dosen von 6 Pillen (0·060 Grm.) oder mehr pro die verursachten häufig Erbrechen, mitunter aber nicht. Es konnten später auch bis 12 Pillen, 120 Mgr. Caffeïn enthaltend, per Tag ohne erkennbaren Nachtheil verfüttert werden.

Der Nachweis, dass überhaupt Caffeïn in den Harn übergeht, ist leicht zu führen, da das Chloroform eine sehr gute Ausschüttlungsflüssigkeit dafür und die bekannte Schwarzenbach'sche Probe mit Chlorwasser eine sehr empfindliche Reaction ist, die dann mit ein wenig des Chloroformrückstandes sofort eintritt. Der Rückstand der directen Chloroformausschüttlung ist aber schmierig und zeigt keine Caffeïnkrystalle; um solche zu erhalten, muss man ihn neuerdings in wenig Wasser lösen, mit einem Tropfen Lauge versetzen und wieder ausschütteln. Dabei bekommt man leicht, obwohl unter etwas Verlust, weisse Caffeïnnadeln.

Einmal wurde auch versucht, soweit als dies möglich, das im Harn des Hundes wieder erscheinende Caffeïn quantitativ zu bestimmen. Nachdem der Hund 14 Tage kein Caffeïn erhalten hatte, bekam er am 21. Juni Vormittag und Nachmittag je

---

[1] Nachdem wir längst das Beabsichtigte beendet hatten, wurden wir auf die Königsberger Inaug. Dissert. von Nachum Schutzkwer aufmerksam gemacht: Das Caffeïn und sein Verhalten im Thierkörper, 1882. Ausser der Wiedergabe einer lehrbücherartigen Caffeïnbeschreibung kommt darin auch der Nachweis vor, dass das Caffeïn im Harn wieder erscheint. In einem Falle wurden von 0·200 Grm. Caffeïn 0·012 Grm., also 6% wieder aufgefunden. Ausserdem enthält die Dissertation Harnanalysen nach Caffeïngenuss, aus denen keine bestimmten Resultate abgeleitet werden konnten. Darnach durften wir uns wohl die Mittheilung unserer eigenen Versuche noch gestatten.

5 Pillen, im Ganzen also 0·100 Grm. Caffeïn, worauf der vereinigte Harn vom 21. und 22. Juni eingeengt, mit Chlorbaryum und Barytwasser gefällt, filtrirt und das Filtrat 6—7 mal mit dem gleichen Volum Chloroform ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand des abdestillirten Chloroforms wurde in heissem Wasser gelöst, von etwas öligen Flocken filtrirt, die wässerige Lösung wieder verdampft, mit Benzol, welches Caffeïn kaum löst, gewaschen, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst, in ein gewogenes Schälchen filtrirt und abgedampft. Es blieb ein schwach gelbgefärbter Filz von Caffeïnnadeln im Gewichte von 66 Mgr. Daher sind 66% des eingegebenen Caffeïns wieder gefunden. Natürlich wird in Wirklichkeit noch mehr übergeben, als man wieder finden kann.

Ob neben intactem Caffeïn auch noch kleine Mengen von Zersetzungsproducten erscheinen, wurde insoferne untersucht, als es Zersetzungsproducte gibt, die überhaupt einen Nachweis gestatten. Solche sind das bei der Alkalieneinwirkung in der Wärme entstehende Methylamin und die bei der Oxydation auftretenden Körper: Dimethylparabansäure und Dimethylalloxan.

Bezüglich des Auffindens von Methylamin war darauf Rücksicht zu nehmen, dass nach einigen Autoren, namentlich nach Schiffer[1] das Vorkommen von kleinen Mengen einer primären Aminbase (Methylamin) im Harn von mit Fleisch gefütterten Hunden durch die Isonitrilreaction nachweisbar ist. Es musste also der Harn unseres Hundes vor der Caffeïnfütterung darauf geprüft worden; wir bekamen, wenn die Ammoniake im Schlösing'schen Apparate ausgetrieben worden waren, gar keinen, wenn der Harn mit Kali destillirt worden war, einen undeutlichen, zweifelhaften Isonitrilgeruch. Ebenso verhielt sich aber auch der Harn an einem Tage, an dem 6 Pillen mit 60 Mgr. Caffeïn verfüttert worden waren; im Schlösing'schen Apparate keine, mit Kali destillirt eine unsichere Isonitrilreaction. Methylamin tritt also nicht auf[2].

---

[1] Jahresb. f. Thierchem. **10**, 243.

[2] Ganz dasselbe fand auch Nachum Schutzkwer, sowohl für normalen Harn als für solchen nach Caffeïneinnahme; in diesem Punkte sind unsere Erfahrungen also nur eine Bestätigung jener von Schutzkwer.

Auf Cholestrophan und Dimethylalloxan wurde gleichzeitig gesucht in dem vereinigten Harn vom 6. und 7. Juni, nachdem am 6. Juni 12 Pillen (120 Mgr. Caffeïn) verfüttert worden waren. Der ohne zu erwärmen oder einzuengen mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Harn wurde mit viel Äther geschüttelt und der Äther abdestillirt. Der Rückstand wurde in etwas Wasser gelöst.

Ein Theil davon mit Eisenchlorid auf Alloxan geprüft, gab negative Reaction.

Ein anderer Theil auf Cholestrophan mittelst der empfindlichen Parabansäurereaction durch Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak und Erhitzen zum Sieden geprüft, gab ebenfalls ein negatives Resultat. Aus dem ausgeätherten Harne konnte reichlich Caffeïn gewonnen werden.

Auf Cholestrophan wurde auch direct in 2 Tagesharnen einem ohne, einem nach Caffeïngenuss in folgender Weise geprüft: der frisch gelassene Harn wurde zur Abscheidung vorhandener Oxalsäure mit Chlorcalcium und Essigsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde filtrirt, mit Ammoniak zum Kochen erhitzt und wieder mit Essigsäure stark sauer gemacht. Nirgends war nun deutlich erkennbares Calciumoxalat zu sehen, es entstand nur eine Spur Niederschlag, und der normale Harn unterschied sich nicht von dem nach Caffeïnfütterung.

Nach alledem erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass Zersetzung des Caffeïns im Organismus stattfindet, es tritt sicher der allergrösste Theil, vielleicht alles Caffeïn als solches wieder durch den Harn aus.

NACHSCHRIFT.

In dem während des Druckes dieser Abhandlung erschienenen Hefte 2 und 3 der Liebig'schen Annalen, Band 217, geben E. Schmidt und H. Pressler an, bei der Oxydation von Caffeïn sowohl als von Theobromin mit concentrirter Salpetersäure kein Ammoniak gefunden zu haben, während von uns [1] bei der Oxydation mit Chromsäure Ammoniak gefunden worden ist. Es war zu vermuthen, dass die concentrirte Salpetersäure, resp. die salpetrige Säure das Ammoniak verbrennt und dies ist in der That der Fall, wie durch einen sofort von uns angestellten Versuch erhärtet worden ist. Ja selbst dann, als zu 1 Grm. Caffeïn $^1/_4$ Grm. salpetersaures Ammon hinzugesetzt und das Gemenge so mit Salpetersäure oxydirt wurde, wie Schmidt und Pressler angeben, waren nur mehr unbedeutende Spuren der Platinsalmiakoktaeder mit dem Mikroskop erkennbar.

[1] Maly und Hinteregger I. u. II. Abh.

Über das Methylbiguanid und seine Verbindungen

Von Dr. **Anton Franz Reibenschuh.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich damit, von dem von B. Rathke[1] entdeckten und von R. Herth[2] synthetisch dargestellten Biguanid das Methylderivat darzustellen und zu untersuchen. Da das Methylamin käuflich nicht vollkommen rein zu erwerben war, wurde es aus Chlorpikrin durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure nach der Methode von L. Geisse,[3] welche sich sehr gut bewährt hat, dargestellt.

Die gewonnene Alkoholbase erwies sich bei der Prüfung mit Platinchlorid vollkommen frei von Ammoniak, indem dem charakteristischen blättrigen Niederschlage des Doppelsalzes keine octaedrischen Krystalle von Platinsalmiak beigemengt waren.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Methylbiguanids bildete das schwefelsaure Methylbyguanidkupfer.

Darstellung des schwefelsauren Methylbiguanidkupfers.

$$(C_3H_8N_5)_2Cu.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O.$$

Dicyandiamid wurde mit der berechneten Menge Kupfersulfat in einer Reibschale fein gepulvert und das Pulver in einer Flasche unter allmäligem Zusatz so lange mit einer 20percentigen Lösung von Methylamin versetzt, bis völlige Lösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit eingetreten war, die dann schon in der Kälte nach mehrtägigem Stehen an den Wänden und am Boden des Gefässes eine reichliche Menge rother Nadeln der gesuchten Verbindung absetzte.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XII. 776.

[2] Monatshefte für Chemie. I. 88.

[3] Annal. Chem. Pharm. CIX. 282.

Eine weitere Partie der Substanz wurde in der Art gewonnen, dass die in gleicher Weise bereitete blaue Lösung in eine Röhre eingeschlossen und das Rohr durch einige Stunden einer Temperatur von 100—110° C. ausgesetzt wurde.

Die Bildung der neuen Verbindung ist in diesem Falle, das heisst bei Anwendung einer höheren Temperatur eine weitaus raschere und die Ausbeute eine bessere. Grundbedingung ist jedoch, dass das Methylamin im Überschusse und von erwähntem Gehalt vorhanden ist, da in verdünnten Lösungen leicht Kupferoxyd ausgeschieden wird. Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Krystalle, die sich als ein Haufwerk äusserst zarter Nadeln von pfirsichblüthenrother Farbe erwiesen, wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser, worin sie fast unlöslich sind, gewaschen. Die zuerst abfliessende Mutterlauge, in der noch Methylamin zur Genüge vorhanden ist, scheidet beim Einengen über Schwefelsäure im Vacuum noch eine nicht unbedeutende Menge der Substanz ab, während das gleichzeitig abdunstende Methylamin wieder gewonnen werden kann.

Über die Ausbeute an der neuen Verbindung geben folgende Zahlen Aufschluss:

5 Grm. Dicyandiamid und 7·40 Grm. Kupfersulfat gaben nach mehrtägigem Stehen in der Kälte 8·5 Grm. Substanz.

4 Grm Dicyandiamid und 5·92 Grm. Kupfersulfat lieferten im Rohre auf 110° C. erhitzt, 8 Grm. Substanz.

Darnach beträgt die Ausbeute circa 80 Percent der theoretischen Menge, wobei die Mutterlaugen nicht berücksichtigt worden sind.

Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, getrocknet und über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht. Sie sind luft- und vacuumbeständig, aber ausserordentlich hygroscopisch, so dass sämmtliche Wägungen bei den folgenden Analysen in gut verschlossenen Wägeröhrchen vorgenommen werden mussten.

Analysen.

I. 0·322 Grm. getrocknete Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter metallischer Kupferrolle verbrannt, gaben 0·2173 Grm. Kohlensäure und 0·1375 Grm. Wasser.

II. 0·284 Grm. getrocknete Substanz, ebenso verbrannt, lieferten 0·1935 Grm. Kohlensäure und 0·124 Grm. Wasser.

III. 0·2065 Grm. getrocknete Substanz, verbrannt, gaben im H. Schiff'schen Apparate 65·75 C.C. Stickstoff bei 18° C. und 729·5 Mm. Quecksilberdruck.

IV. 0·7245 Grm. vollkommen getrocknete Substanz lieferten 0·146 Grm. Kupferoxyd.

V. 0·532 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·108 Grm. Kupferoxyd.

VI. 0·5135 Grm. Substanz gaben 0·3059 Grm. Bariumsulfat.

VII. 0·8427 Grm. Substanz lieferten 0·503 Grm. Bariumsulfat.

Oder in Percente umgerechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C....	18·41	18·56	—	—	—	—	—	18·48
H....	4·74	4·85	—	—	—	—	—	4·79
N....	—	—	36·01	—	—	—	—	36·01
Cu...	—	—	—	16·09	16·21	—	—	16·15
SO_4..	—	—	—	—	—	24·54	24·59	24·56

Eine Substanz von der Formel $(C_3H_8N_5)_2CuH_2SO_4$ verlangt

	Berechnet:		Gefundenes Mittel:
C_6.....	72	18·49	18·48
H_{18}....	18	4·62	4·79
N_{10}....	140	35·95	36·01
Cu	63·4	16·28	16·15
SO_4 ...	96	24·66	24·56
		100·00	99·99

Zu den Wasserbestimmungen wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz während mehrerer Tage bis zum Eintritt constanten Gewichtes auf 110—115° C. erwärmt, wobei sie lichtere Farbe annahm. Sie verträgt eine Temperatur bis 130° C.; darüber hinaus tritt Zersetzung ein.

I. 0·692 Grm. verloren im Trockenschranke 0·0715 Grm. Wasser.

II. 0·8632 Grm. gaben 0·089 Grm. Wasser ab.

III. 0·689 Grm. verloren 0·072 Grm. Wasser.

IV. 0·3015 Grm. gaben 0·0315 Grm. Wasser ab.

Es enthält die Substanz somit $2^1/_2$ Moleküle Wasser, wie aus folgender Zusammensetzung hervorgeht:

Gefunden:					Berechnet für:
I.	II.	III.	IV.	Mittel:	$(C_3H_8N_5)_2CuH_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$.
10·33	10·31	10·45	10·41	10·37	10·36% H_2O.

Darstellung des Methylbiguanidkupfers.

$(C_3H_8N_5)_2Cu + 3^1/_2H_2O$.

Behufs Darstellung der schwefelsäurefreien Kupferbase wurde in einem Schüttelcylinder Kupferhydroxyd mit Methylaminflüssigkeit von bekanntem Gehalte übergossen, wiederholt geschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen war die Flüssigkeit über dem Oxyde blau gefärbt. Sie wurde rasch abfiltrirt, mit eingetragenem zerriebenen Dicyandiamid bis zur Lösung geschüttelt, die klare Flüssigkeit in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 105—110° C. erhitzt.

Es erfolgte keine Krystallbildung, doch war die Lösung hell rosenroth gefärbt; sie wurde in einer Schale über Schwefelsäure unter dem Exsicator 8—10 Tage stehen gelassen, worauf ein rosenrothes krystallinisches Pulver sich ausgeschieden hatte, untermengt mit Krystallen von Dicyandiamid. Die Substanz wurde abfiltrirt, das Dicyandiamid bis zum Verschwinden der Silberreaction weggewaschen und das so gereinigte Product abgepresst und getrocknet.

Da die Ausbeute bei diesem Bildungsprocesse eine geringe war, so wurde die Darstellung der Kupferbase auch nach der von Rathke für das Biguanidkupfer angewandten Methode vorgenommen, indem ich Methylbiguanidkupfersulfat in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure löste, mit heisser Natronlauge bis zum Verschwinden des Niederschlages versetzte, heiss filtrirte und aus heissem Wasser umkrystallisirte.

Beim Erkalten schieden sich aus der amaranthrothen Lösung schimmernde Nadeln von tiefrosenrother Farbe aus, die in kaltem Wasser, entgegen dem von Rathke und Herth dargestellten einfachem Biguanidkupfer ziemlich löslich sind.

Die Krystalle, welche grosse Neigung zur Aufnahme von Kohlensäure zeigten, wurden nach dem Stehen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte im Trockenschranke erhitzt, wobei sie sich violett färbten.

0·7524 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·133 Grm. Wasser.

Berechnet für: $(C_3H_8N_5)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden:
17·77%	17·67%

0·228 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·0612 Grm. Kupferoxyd.

Berechnet für: $(C_3H_8N_5)_2Cu$	Gefunden:
21·75%	21·45%

Methylbiguanid $C_3H_9N_5$ und seine Salze.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Methylbiguanidsulfat, dessen Darstellung später erörtert wird, mit der nöthigen Menge Barytwasser zerlegt.

Die eingeengte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit gab im Vacuum über Schwefelsäure einen zähen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Base, welche an der Luft leicht Kohlensäure anzieht, bildet zweierlei Salze, neutrale und saure, von denen erstere auf ein Molecül der Base ein Äquivalent Säure und die letzteren auf ein Molecül Basis zwei Äquivalente Säure enthalten. Sie sind beungefärbten Säuren farblos, im Wasser leicht löslich und krystallisiren mit Ausnahme des zerfliesslichen kohlensauren Salzes meist in Blättchen oder feinen Prismen, die häufig zu halbkugeligen Aggregaten von radialfaseriger Textur vereinigt sind.

Man erhält sie direct durch Neutralisation der freien Base mit der entsprechenden Säure oder aus der Kupferbase durch die betreffende Säure und Schwefelwasserstoff.

Es wurden das neutrale und sauere Methylbiguanidsulfat dargestellt.

Neutrales Methylbiguanidsulfat.

$(C_3H_9N_5)_2H_2SO_4$.

Dasselbe wurde aus in Wasser suspendirtem schwefelsauren Methylbiguanidkupfer (siehe oben) durch Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit gab eingeengt kurze rhomboidische Prismen in kugeligen Gruppen vereinigt, die abgepresst und über Schwefelsäure zum constanten Gewicht gebracht wurden. Sie sind luftbeständig und erleiden auch bei 100° C. keine Gewichtsabnahme und schmelzen bei etwa 110° C.

I. 0·9381 Grm. Substanz gaben 0·671 Grm. Bariumsulfat.

II. 1·2592 Grm. Substanz lieferten 0·8921 Grm. Bariumsulfat.

Gefunden:			Berechnet SO_4
I.	II.	Mittel	
29·42	29·19	29·30%	29·27%

Saures Methylbiguanidsulfat.

$C_3H_9N_5\,H_2SO_4$.

Das saure Salz erhält man durch Versetzen der Lösung des neutralen mit verdünnter Schwefelsäure und Einengen der Flüssigkeit im Wasserbade.

Die concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer seidenglänzenden, strahligen, amiantartigen Masse. Das Salz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und daraus mit Alkohol als ein krystallinisches Pulver gefällt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz, die im Wasser noch löslicher als das normale Salz ist, zeigte im Trockenschranke bei 100° C. keinen Gewichtsverlust.

I. 1·234 Grm. lufttrockene Substanz gaben 1·348 Grm. Bariumsulfat.

II. 0·873 Grm. lieferten 0·957 Grm. Bariumsulfat.

Gefunden:			Berechnet SO_4
I.	II.	Mittel	
45·00	45·16	45·08	45·07%

Aus dem Biguanidsulfat resultiren leicht durch Wechselzersetzung mit Bariumnitrat und Bariumchlorid die salpetersauren und salzsauren Verbindungen. Von letzteren krystallisirt das neutrale Salz in Blättchen, die an der Luft verwittern und im Wasser ungemein leicht löslich sind. Mit Platinchlorid verbindet es sich zu einem krystallisirten Doppelsalze. Das chromsaure und pikrinsaure Salz, direct durch Vereinigung der Base mit der Säure erhalten, krystallisiren in feinen Prismen, das eine mit orangegelber, das andere mit dunkler gelber Farbe.

Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen.

Von **Friedrich Emich.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Rathke hat bei der Einwirkung von $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Thioharnstoff[1], später durch die Behandlung von Guanidinsalzen mit Cyanamid[2] sein Biguanid in ausserordentlich geringer Menge erhalten. Eine glatte Syntese desselben entdeckte Herth[3] in der Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferlösung auf Dicyandiamid. Über Aufforderung von Seite des Herrn Prof. Maly habe ich untersucht, ob diese letztere Bildungsweise eine Verallgemeinerung durch die Anwendung von Äthylamin statt Ammoniak zulässt und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Entstehung des Äthylbiguanids noch viel leichter und glatter vor sich geht als die des einfachen Biguanids. Während nach Herth's Angaben (l. c.) die Ausbeute an Biguanidkupfer etwa 50—60% der berechneten beträgt, wird bei der Einwirkung von überschüssigem, wässerigem Äthylamin auf das Gemisch der berechneten Mengen von Kupfersulphat und Dicyandiamid beinahe die theoretische Ausbeute an schwefelsaurem Äthylbiguanidkupfer erhalten.

Die Bildung des Äthylbiguanids erfolgt nach der Gleichung

$$(CN)_2(NH_2)_2 + C_2H_5NH_2 = C_2H_6(C_2H_5)N_5.$$

Auch sonst verhält sich das Äthylbiguanid, wie zu erwarten war, in allen Stücken dem Biguanid vollkommen analog. Die im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen wurden mit einer

---

1 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 11, 967.

2 Daselbst, 12, 777.

3 Monatshefte f. Chemie 1, 88.

einzigen Ausnahme aus dem Äthylbiguanidkupfersulphat dargestellt, welche Verbindung sich als Ausgangspunkt vortrefflich eignet; ihre Darstellung und Eigenschaften sollen daher zunächst beschrieben werden. An sie wird sich dann die Besprechung der übrigen Derivate in folgender Gruppirung reihen:

a) Kupferhältige Verbindungen:

1. schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer (Ausgangsverbindung);
2. Äthylbiguanidkupfer.

b) Äthylbiguanid und dessen Salze:

3. freie Base, Äthylbiguanid;
4. neutrales Äthylbiguanidsulphat;
5. saures Äthylbiguanidsulphat;
6. neutrales Äthylbiguanidchlorhydrat;
7. saures Äthylbiguanidchlorhydrat;
8. neutrales Äthylbiguanidpikrat;
9. saures Äthylbiguanidpikrat.

c) Nickelhältige Verbindungen:

10. Äthylbiguanidnickel;
11. schwefelsaures Äthylbiguanidnickel.

Schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer $(C_4H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$.

Zur Darstellung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers löst man zuerst 7 Theile krystallisirtes Kupfersulphat und hierauf 5 Theile Dicyandiamid in etwa 40 Theilen wässerigem 20%igem Äthylamin in der Kälte oder, wenn nöthig, in ganz gelinder Wärme. Die intensiv dunkelblaue, vollkommen klare Flüssigkeit wird im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt in der heissen Flüssigkeit die Abscheidung prachtvoll rother, körniger Krystalle, welche nach einiger Zeit einen grossen Theil des Rohres erfüllen. Nach dem Erkalten werden dieselben durch kräftiges Schütteln von den Wänden losgelöst, abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die ersten Waschwässer enthalten in Folge der

Löslichkeit der Kupferverbindung in alkalischen Flüssigkeiten immer noch eine nennenswerthe Menge derselben, die sich beim Einengen in dem Maasse abscheidet, als das Äthylamin verdampft.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2·709 Grm. Dicyandiamid mit 4·023 Grm. Kupfervitriol und 30 CC. Äthylaminlösung, wie angegeben, sorgfältig verarbeitet und 6·002 Grm. der wasserfreien Kupferverbindung erhalten. Die Rechnung verlangt gemäss der Gleichung

$$2(CN)_2(NH_2)_2 + 2C_2H_5NH_2 + CuSO_4 = (C_4H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$$

eine Menge von 6·454 Grm.; es wurden also 93% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Die Reaction geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, nur mit dem Unterschiede, dass dann zum vollständigen Verlauf derselben etwa eine Woche erforderlich ist, und die ganze Flüssigkeit in diesem Falle zu einem Krystallbrei von rothen Nadeln erstarrt.

Eigenschaften. Das Äthylbiguanidkupfersulphat krystallisirt, wie aus dem Gesagten zu entnehmen ist, in zwei Formen: geschah die Bildung in der Hitze, so stellt es lebhaft carminrothe, körnige Krystalle bis zu Hirsekorngröse von ausserordentlich schönem Glanze dar; ging die Abscheidung dagegen in der Kälte vor sich, so bildet es rein rosenrothe, meist mikroskopische Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten, während die erstere körnige, dunkler rothe Substanz wasserfrei ist.

Die Verbindung ist gleich dem Biguanidkupfersulphat, namentlich in der in Nadeln krystallisirten Form, oder in fein gepulvertem Zustande auffallend hygroskopisch (nimmt z. B. nach dem Trocknen über Schwefelsäure in einem gewöhnlichen Chlorcalciumexsiccator wieder an Gewicht zu) und kann nur durch mehrstündiges Trocknen bei 115—120° wasserfrei erhalten werden.

Das schwefelsaure Äthylbiguanidkupfer ist in reinem Wasser nahezu unlöslich, denn 100 Theile desselben nehmen nur 0·0214 Theile auf, oder 1 Theil bedarf 4670 Theile Wasser zur Lösung; die Lösung ist blassrosa gefärbt. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich — jedenfalls unter partieller Bildung der kupferhältigen Base — leichter. Von verdünnten Säuren wird es, in

dem die betreffenden kupferfreien Äthylbiguanid- und Kupfersalze gebildet werden, leicht aufgenommen. Auch die Kohlensäure des gewöhnlichen destillirten Wassers wirkt schon in dieser Art; daher löst nicht ausgekochtes Wasser mehr als reines.

Das schwefelsaure Äthylbiguanidkupfer entsteht auch beim Zusammenbringen von Kupferhydroxid mit schwefelsaurem Äthylbiguanid oder durch Einwirkung von Kupfersulphatlösung auf Äthylbiguanid. Im letzteren Falle scheidet es sich, wenn die kalten, wässerigen, mässig verdünnten Lösungen gemischt werden, in Form ausserordentlich feiner Nädelchen ab, die bei 600facher Vergrösserung noch kaum zu erkennen sind und sich so dicht verfilzen, dass die Probeflüssigkeit zu einer Gallerte erstarrt. Erwärmt man zum Sieden, so fällt die Verbindung als schweres Pulver zu Boden.

Zu den folgenden Analysen diente bei der oben angegebenen Temperatur getrocknete Substanz verschiedener Darstellungen.

1. 0·5885 Grm. der Verbindung in verd. HCl gelöst, gaben 0·3287 Grm. $BaSO_4$ oder 7·67% S.
2. 0·429 Grm. Substanz in verd. HNO_3 gelöst, elektrolysirt, gaben 0·0643 Grm. oder 15·0% Cu.
3. Das Filtrat vom $BaSO_4$ (Nr. 1) mit SH_2 gefällt, und das CuS im H-Strome geglüht, gab 0·0957 Grm. Cu_2S oder 15·4% Cu.
4. 0·3840 Grm. Substanz gaben in salzsaurer Lösung mit Zn im Platintiegel gefällt, 0·0590 Grm. oder 15·3% Cu.
5. 0·2730 Grm. Substanz im Schiffchen verbrannt, gaben 0·2325 Grm. CO_2 und 0·1280 Grm. H_2O.
6. 0·217 Grm. Substanz nach Dumas verbrannt, gaben 64·5 CC Stickstoff bei 17° C. und 732·6 Mm. Druck.

In Procenten:

	Wasserfreies schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer $(C_4H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$ berechnet	gefunden
C	23·00	23·23
H	5·27	5·21
N	33·54	33.9
Cu	15·19	15·23 (Mittel)
S	7·67	7·67
O	15·33	—

Wasserbestimmung. 0·9595 Grm. exsiccatortrockene, in Nadeln kryst. Substanz, verloren bei 115—120° C. 0·0415 Grm. oder 4·32% H_2O. Die Rechnung verlangt für 1 Mol. Wasser 4·13%. Die in hoher Temperatur abgeschiedene, körnige Substanz erlitt nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 115° einen viel kleineren Gewichtsverlust, der offenbar von hygroskopischem Wasser herrührte.

Äthylbiguanidkupfer $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Kupferhydroxid in Äthylamin auf Dicyandiamid findet ganz analog wie bei der Herth'schen Reaction die Bildung des Äthylbiguanidkupfers statt. Der Process geht im Laufe einiger Tage schon in der Kälte vor sich und kann jedenfalls auch als eine glatte Synthese bezeichnet werden. Dessenungeachtet eignet er sich deshalb nicht sehr vortheilhaft zur Darstellung der Substanz, weil das Kupferhydroxid in wässerigem Äthylamin nicht so leicht löslich ist wie der Kupfervitriol und man daher mit viel kupferärmeren Lösungen arbeiten muss, als bei der Darstellung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers, aus welchem man es nach dem von Rathke beim Biguanidkupfer angewendeten Verfahren leicht erhalten kann. Zu diesem Behufe löst man zweckmässig das Äthylbiguanidkupfersulphat zuerst in sehr verdünnter Schwefelsäure, erwärmt bis fast zum Kochen, versetzt mit Lauge zum Überschusse, filtrirt, wenn nöthig, und lässt langsam erkalten. Dabei scheiden sich bald prachtvoll granat- bis carminrothe Nadeln der Kupferverbindung ab, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser rein sind. Die Substanz kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, setzt sich aber aus der heissen Lösung meist zum Theile in Körnern ab; durch sehr langsame Krystallisation erhält man etwa zwei Millimeter lange und einen halben Millimeter dicke Krystalle von besonderer Schönheit.

Das Äthylbiguanidkupfer ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die blass-violettrothe Lösung reagirt stark alkalisch und fällt viele Metallsalze, wie z. B. $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ etc. Durch schwefelsaures Kalium oder Natrium wird sie ebenfalls gefällt, indem die oben beschriebene, sehr schwer lösliche schwefelsaure Kupferverbindung als Niederschlag entsteht, und KOH oder NaOH frei werden. Die Lösung zieht an

der Luft Kohlensäure an und scheidet das Carbonat der Kupferbase in feinen blassrothen Nadeln ab.

Die Substanz ist wasserfrei, verträgt noch eine Temperatur von 125°, gibt aber bei 140° ammoniakalische Dämpfe ab; bei weiterem Erhitzen färbt sie sich dunkel.

Die folgenden Analysen sind mit Präparaten der oben angeführten Bildungsweisen ausgeführt.

1. 0·4140 Grm. bei 100° getrocknete Substanz in verd. HCl gelöst und mit Zn im Platintiegel behandelt, gaben 0·0830 Grm. oder 20·0% Cu.
2. 0.5665 Grm. auf dieselbe Art behandelt, gaben 0·1125 Grm. oder 19·8% Cu.
3. 0·2282 Grm. mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten mit Anwendung des Schiff'schen Stickstoffauffangapparates 86·5 CC. N bei 736·2 Mm. Druck und 15·5° C. oder 99·2 Mg. = 43·5% N.

In Procenten:

	Äthylbiguanidkupfer $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$ berechnet	gefunden
Cu.....	20·0	19·9 (Mittel)
N	43·8	43·5

Äthylbiguanid $C_2N_5H_6(C_2H_5)$.

Zur Darstellung des Äthylbiguanids wird eines der unten zu besprechenden Sulphate in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge titrirten Barytwassers zerlegt und die vom $BaSO_4$ abfiltrirte Flüssigkeit bei möglichstem Luftabschluss, am besten im Vacuum eingedampft.

Eigenschaften. Die Base bildet eine weisse, ausserordentlich zerfleischliche Krystallmasse, die auch in Weingeist leicht, in Äther aber nicht löslich ist. Beim Einengen der wässerigen Lösung erhält man einen klaren Syrup, der oft erst nach mehrwöchentlichem Stehenlassen über Schwefelsäure erstarrt. Die Base reagirt auf feuchtes Lackmuspapier stark alkalisch, treibt gleich dem Biguanid Ammoniak aus seinen Salzen aus und zieht auch wie dieses die Kohlensäure der Luft mit Begierde an.

Beim Erhitzen im Röhrchen entwickelt sich unter lebhaftem Aufschäumen Ammoniak und Äthylamin (dem Geruche nach zu schliessen), und es bleibt bei höherer Temperatur eine gelbliche, mellonartige Masse zurück, die bei beginnender Rothgluth unter Abgabe von nach Blausäure riechenden Dämpfen sublimirt, kaum eine Spur Kohle hinterlassend.

Wegen des geringen Krystallisationsvermögens musste von der Analyse der Base abgesehen werden; ihre Zusammensetzung ist nicht nur aus der Analogie mit dem Biguanid, sondern auch durch die Untersuchung der Salze festgestellt worden.

Das Äthylbiguanid bildet gleich dem einfachen Biguanid (vergl. hierüber die folgende Abhandlung) zwei Reihen von Salzen, sauer und neutral reagirende, von welchen die ersteren ein, die letzteren zwei Äquivalente Säure enthalten. Die meisten Salze krystallisiren, so ausser den zu besprechenden Sulphaten, Chlorhydraten und Pikraten auch das Carbonat und Oxalat. Die letzteren sind übrigens sehr leicht löslich; das Carbonat bildet eine alkalisch reagirende, strahlig krystallinische Masse, das neutrale Oxolat sechsseitige Täfelchen.

Gleich dem Biguanid lässt sich im Äthylbiguanid ein Wasserstoffatom durch ein Äquivalent gewisser Schwermetalle ersetzen, wobei metallhaltige Basen entstehen, welche dasselbe Sättigungsvermögen zu Säuren wie die freie Basis zeigen. Solche Metalle sind Kupfer, Nickel, Kobalt; die entsprechenden Kupferverbindungen sind bereits beschrieben worden. Die metallhältigen Verbindungen entstehen allgemein bei der Einwirkung des Äthylbiguanids auf die betreffenden Metallsalzlösungen, wobei, so lange das Äthylbiguanid noch nicht im Überschusse ist, die Metalle als Hydroxide ausfallen; sobald aber ein Überschuss der Base zur Einwirkung gelangt, ändern die Niederschläge ihre Zusammensetzung und Farbe, indem die betreffenden metallsubstituirten Äthylbiguanidsalze entstehen.

Neutrales schwefelsaures Äthylbiguanid

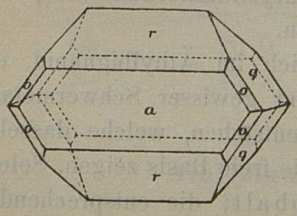
$$(C_4H_{11}N_5)_2 . H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O.$$

Zur Darstellung des neutralen Biguanidsulphats wird schwefelsaures Äthylbiguanidkupfer fein zerrieben, mit Wasser

verrührt und unter Erwärmen ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom durch die Suspension geleitet. Das Filrat vom CuS gibt beim Eindampfen am Wasserbade leicht eine übersättigte Lösung, aus der sich indess das Salz bei längerem Stehen in schön sternförmig gruppirten Prismen abscheidet. Bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure erhält man wohl ausgebildete Krystalle, welche $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Sie sind in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Weingeist getrübt und scheidet das Salz in concentrisch gruppirten Nadeln ab.

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften hat Herr Assistent Pallos im Laboratorium des Herrn Prof. Rumpf untersucht und Folgendes hierüber freundlichst mitgetheilt:

„Das schwefelsaure Äthylbiguanid krystallisirt im rhombischen Systeme. Die Krystalle sind klein, wasserhell, glasglänzend, und haben, wie aus nebenstehender Fig. 1 ersichtlich ist, einen tafelförmigen Habitus. Vorwaltend entwickelt sind das Brachypinakoid *a* und das Brachydoma *r*; beide Flächen besitzen in Folge Oscillirung horizontale Streifungen.



Die Flächen des Makrodomas *q* und der Pyramide *o* sind stets vollkommen glatt.

Nach der Fläche *a* herrscht vollkommene Spaltbarkeit.

An den Krystallen treten folgende Formen auf:

a, $\infty\breve{P}\infty$, (100); *r*, $\frac{3}{4}\breve{P}\infty$, (304); *q*, $\bar{P}\infty$, (011); *o*, *P*, (111).

Daran wurden im Normalwinkel

	gemessen	gerechnet
$a : o = 100 : 111 =$	51°52′	52°
$o : q = 111 : 011 =$	*38°	—
$a : r = 100 : 304 =$	45°30′	45°35′
$r : r = 304 : \bar{3}04 =$	89°	88°58′
$q : q = 011 : 01\bar{1} =$	*73°	—
$o : r = 111 : 304 =$	40°30′	40°26′

Die mit * versehenen Winkel wurden der Rechnung zu Grunde gelegt und es ergab sich daraus folgendes Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1{\cdot}0420 : 1 : 1{\cdot}3564.$$

Die Ebene der optischen Axen, deren scheinbarer Winkel nahe 90° ist, liegt im brachydiagonalen Hauptschnit und die erste optische Mittellinie fällt in die verticale Axe *c*.

Der optische Charakter der Doppelbrechung ist +."

Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren auch im Exsiccator nicht an Gewicht; dagegen wird das Krystallwasser bei 100° leicht abgegeben, wobei das Salz zu einem weissen Pulver zerfällt. Im wasserfreien Zustande auf 180° erhitzt, schmilzt es, bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffgeruch und Bildung eines weissen Sublimats.

Analysen:

1. 0·4275 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·2770 Grm. $BaSO_4$.
2. 0·4575 Grm. exsiccatortrockene Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0·0310 Grm. H_2O.
3. 0·8460 Grm. in gleicher Art behandelt, enthielten 0·0540 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_4H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$	Gefunden
SO_3.....	22·47%	22·27%

	Berechnet für $(C_4H_{11}N_5)_2H_2SO_4.1\frac{1}{2}H_2O$	
H_2O.....	6·27%	6·5% (Mittel)

Saures schwefelsaures Äthylbiguanid

$$(C_4H_{11}N_5)\cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von 1 Mol. des neutralen Salzes mit 1 Mol. Schwefelsäure, so fällt das saure in Form eines Krystallmehles nieder. Ebenso kann man es auch durch Zersetzung des schwefelsauren Äthylbiguanidkupfers erhalten, indem man dieses mit wenig Wasser zerreibt, verdünnte Schwefelsäure in einem kleinen Überschusse zusetzt und krystalli-

siren lässt, ein Verfahren, welches Herth bei seiner Untersuchung des Biguanids ebenfalls angewendet hat.

Das saure Äthylbiguanidsulphat bildet glasglänzende, durchsichtige, farblose, dem Anscheine nach rhombische Krystalle, die in Wasser zwar noch ziemlich leicht, aber immerhin bedeutend schwerer als das neutrale Salz löslich sind. Von Alkohol und Äther werden sie nicht aufgenommen. Sie sind luftbeständig und enthalten ebenfalls $1^1/_2$ Mol. Wasser, die bei 100° leicht abgegeben werden.

100 Theile Wasser von Zimmertemperatur lösen 4·00 Theile des krystallisirten Salzes. (10·414 Grm. Lösung hinterliessen 0·3633 Grm. wasserfreies Salz).

Analysen:

1. 0·4900 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·5045 Grm. $BaSO_4$.
2. 0·8770 Grm. exsiccatortrockene Substanz gaben bei 105° 0·0933 Grm. H_2O ab.

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5.H_2SO_4$	Gefunden
SO_3.....	35·24%	35·35%

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5.H_2SO_4.1^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O.....	10·63%	10·64%.

Neutrales salzsaures Äthylbiguanid $C_4H_{11}N_5.HCl$.

Das durch Wechselzersetzung mit Chlorbaryum aus dem neutralen Sulphat erhaltene chlorwasserstoffsaure Äthylbiguanid stellt sechsseitige, tafelförmige, farblose, glasglänzende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol ebenfalls lösliche Krystalle dar. Die alkoholische Lösung wird durch Äther krystallinisch gefällt. Die Krystalle sind wasserfrei.

Analyse:

0·3108 Grm. Substanz gaben durch Fällen mit $AgNO_3$, 0·2632 Grm. AgCl und 0·0025 Grm. Ag, entsprechend 0.0660 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5.HCl$	Gefunden
Cl.....	21·45%	21·24%

Das

saure salzsaure Äthylbiguanid $C_4H_{11}N_5 . 2HCl_4$

ist, abgesehen von der stark sauren Reaction seiner wässerigen Lösung in seinen Eigenschaften wesentlich mit denen des neutralen Salzes übereinstimmend.

Analyse:

0·2250 Grm. Substanz gaben 0·3153 Grm. AgCl und 0·001 Grm. Ag, entsprechend 0·0780 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5 . 2HCl$	Gefunden
Cl.....	35·0%	34·7%.

Da Rathke bei der Untersuchung des Biguanids eine schön krystallisirende Platinchloridverbindung von der Zusammensetzung $C_2H_7N_5 . 2HCl . PtCl_4 + 2aq$ erhalten hatte, wurde auch beim Äthylbiguanid versucht, eine solche darzustellen. Es zeigte sich, dass ein Platindoppelsalz zwar existirt und beim Eindampfen der gemischten Lösungen auch schliesslich auskrystallisirt, allein das Präparat ist in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit wenig Äther gereinigt, und stellt dann ein gelbes krystallinisches Pulver dar. Dem gefundenen Platingehalte von 35·5% Pt entspricht annähernd das Salz $C_4H_{11}N_5 . 2HCl . PtCl_4$, welches 36·5% Pt enthält.

Beim Verdunstenlassen der gemischten Lösungen von salzsaurem Äthylbiguanid und Goldchlorid wurden zwei schön krystallisirende Präparate erhalten, ein leichter und ein schwerer lösliches, die durch fractionirte Krystallisation getrennt wurden; beide krystallisiren in Nadeln, die des letzteren sind jedoch hellgelb und lang, die des ersteren dunkler und kürzer, beide meist in schöne Büscheln gruppirt. Die Analysen des schwerer löslichen Salzes ergaben einen Gehalt von 7·8% C, 1·8% H, 50·4% Au und 27·9% Cl, welchen Zahlen eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $2C_4H_{11}C_5 . 3AuCl_3$ am nächsten kommt, indem ihr 8·2% C, 1·9% H, 50·5% Au und 27·4% Cl entsprechen. Diese eigenthümliche Formel dürfte ihren Grund in der Bildung einer oder mehrerer Goldbasen haben, die sich neuerdings mit Goldchlorid verbinden könnten.

Neutrales pikrinsaures Äthylbiguanid

$C_4H_{11}N_5 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Das neutrale Pikrat krystallisirt in grossen schellackbraunen, plattgedrückten spiessförmigen Krystallen, die häufig zu Büscheln vereinigt sind. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem

nicht schwer löslich, enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei gelindem Erwärmen am Platinblech zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt beim stärkern Erhitzen mit ruhiger, leuchtender Flamme.

Analyse:

0·2883 Grm. bei 100° getrocknete Substanz mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 76·5 CC. Stickstoff bei 16° C. und 741·2 Mm. Druck, entsprechend 88·83 Mg. N.

	Berechnet für $C_4H_{11}N_5 . C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N.....	31·28%	30·8%.

Saures pikrinsaures Äthylbiguanid $C_4H_{11}N_5 . 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Versetzt man die Lösung des vorher beschriebenen Salzes mit warmer Pikrinsäurelösung, so bringen schon die ersten Tropfen eine lebhaft gelbe Fällung hervor, die sich so lange vermehrt, bis man auf 1 Mol. des neutralen Salzes 1 Mol. Pikrinsäure hinzugefügt hat. Beim Kochen löst sich der Niederschlag auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten, seidenglänzenden Nadeln von citronengelber Farbe ab, die in kaltem Wasser nur schwer, in heissem leicht löslich sind und beim Erhitzen am Platinblech schwach verpuffen. Sie reagiren auf feuchtes Lackmus deutlich sauer.

Da über die Natur des Körpers ein Zweifel kaum möglich war, wurde keine Analyse, sondern nur ein beiläufiger Titrirversuch damit angestellt: 0·242 Grm. bei 100° getrocknete Substanz in heissem Wasser gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 1·3 CC. Natronlauge (à 1 CC. = 10·88 Mg. NaOH; Liebreich'sche Gypsplättchen als Indicator) oder 14·1 Mg. NaOH. Die Theorie verlangt für die Zusammensetzung $C_4H_{11}N_5 . 2C_6H_3N_3O_7$ 16·5 Mg.

Äthylbiguanidnickel $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$.

Die Verbindungen, in welchen 1 Äq. Nickel die Stelle von 1 Atom Wasserstoff in den Biguaniden vertritt[1], zeichnen sich durch ihre auffallende, hellorange Färbung aus; in ihren übrigen Eigenschaften, namentlich, was die Löslichkeit u. s. w. anbe-

[1] Ich habe auch Biguanidnickel dargestellt, jedoch nicht analysirt.

langt, stimmen sie mit den entsprechenden Kupferverbindungen überein.

Kocht man Äthylbiguanid mit Nickelhydroxydul und filtrirt heiss, so erhält man eine schön goldgelbe Lösung, etwa von der Farbe des in Cyankalium gelösten Nickelcyanürs, aus welcher sich beim Erkalten oder Eindampfen feinkörnige Krystalle der nickelkältigen Basis $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$ abscheiden.

Analyse:

0·2375 Grm. bei 105° getrocknete Substanz gaben durch Glühen Befeuchten mit HNO_3 etc. 0·0555 Grm. NiO oder 18·4% Ni.

	Berechnet für $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$	Gefunden
Ni	18·7%	18·4%.

Schwefelsaures Äthylbiguanidnickel $(C_4H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4$.

Versetzt man Nickelsulphatlösung mit überschüssigem Äthylbiguanid, so erhält man zuerst einen apfelgrünen Niederschlag von NiO_2H_2, der bei einem grösseren Überschuss des Fällungsmittels bald lichtockerfarben, beim Erwärmen aber hellorange und dicht wird, sich zu Boden setzt und sehr leicht abfiltrirt werden kann. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser erwies sich das Präparat als ein Gemenge von Äthylbiguanidnickel und dessen Sulphat. Dies erscheint erklärlich, wenn man annimmt, dass das freie Äthylbiguanid auf das gebildete Nickeläthylbiguanidsulphat gleich einer andern starken Basis zum Theile zersetzend einwirkt, Äthylbiguanidsulphat und Nickeläthylbiguanid bildet. Zur Darstellung eines reinen Präparates wurde daher die den erwähnten gelben Niederschlag und überschüssiges Äthylbiguanid enthaltende Flüssigkeit so lange mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis nicht nur sie, sondern auch der körnige Niederschlag, auf Lackmuspapier gebracht, absolut neutral reagirten. Da die Schwefelsäure nur sehr langsam einwirkt, so dauert diese Operation des Neutralisirens ziemlich lange.

Auch durch Kochen von frisch gefälltem Nickelhydroxydul mit überschüssigem schwefelsaurem Äthylbiguanidsulphat kann die Verbindung erhalten werden, wenngleich hiebei ein kleiner

Antheil des Hydroxyduls nur schwer umgewandelt zu werden scheint.

Zu den folgenden Bestimmungen haben nach beiden Methoden dargestellte Präparate gedient:

1. 0·203 Grm. bei 115° getrocknete Substanz gaben 0·1098 Grm. $BaSO_4$ oder 7·5% S.
2. 0·4200 Grm. Substanz gaben 0·2268 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 7·4% S.
3. 0·4018 Grm. Substanz geglüht, in Königswasser gelöst, mit Lauge gefällt, gaben 0·0745 Grm. NiO oder 14·6% Ni.

	Berechnet für $(C_4H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4$	Gefunden
Ni.....	14·3%	14·6%
S	7·7%	7·45% (Mittel).

Ohne Zweifel geben auch viele andere Schwermetalle ähnliche Metallverbindungen wie Kupfer und Nickel, doch wurden weder bei Eisen noch bei Mangan, Silber, Blei oder Quecksilber schön krystallisirende oder auffallend gefärbte Präparate erhalten. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt höchstens das Kobalt, insoferne als dessen Hydroxydul in überschüssigem Äthylbiguanid leicht mit intensiv weinrother Farbe löslich ist. Trotz dieser auffallenden Verschiedenheit des Kobalts gegenüber dem Nickel gelang eine Trennung der beiden Metalle mit Hilfe der schwefelsauren Äthylbiguanidverbindungen nicht, indem der Nickelniederschlag auch nach längerem Waschen noch eine bedeutende Menge Kobalt zurückhielt.

Graz, im April 1883.

Beiträge zur Kenntniss des Biguanids.

Von **Friedrich Emich.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Die vorliegende Arbeit hat zunächst den Zweck, einige Angaben, welche Rathke[1] über die interessante Base, das Biguanid $C_2H_7N_5$, gemacht hat, richtig zu stellen, namentlich jene, die sich auf das Sättigungsvermögen gegen Säuren und die angebliche Änderung dieses Sättigungsvermögens durch den Eintritt von Kupfer beziehen, wobei bekanntlich eine neue Base, das rothe Biguanidkupfer $C_2H_6cuN_5$ entsteht.

Der zweite Theil der Arbeit enthält einen Beitrag zur Constitution des Biguanids, das, wie ich gefunden, unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird.

I.

Rathke l. c. gibt an, dass das Biguanid $C_2H_7N_5$ zwei Moleküle einbasischer Säuren oder ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen binde, und er beschreibt genauer das schwefelsaure Biguanid für welches er die Zusammensetzung $C_2H_7N_5 . H_2SO_4 + H_2O$ findet.

Die Zusammensetzung des Sulfats vom Biguanidkupfer hat Rathke aber $(C_2H_6cuN_5)_2 . H_2SO_4 + aq$ gefunden, die Kupferbase demnach selbst als einsäurig erkannt, und er hebt dies speciell hervor, indem er sagt: dass das Sättigungsvermögen der Base durch den Eintritt von 1 Äq. Kupfer für 1 Atom Wasserstoff auf die Hälfte herabgesetzt werde.

---

[1] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 12, p. 781 u. 782.

Bei der von mir ausgeführten Untersuchung des Äthylbiguanids hatte sich ergeben, dass diese leicht in grösserer Menge zu gewinnende Base (in ihrem kupferfreien Zustande) zwei Reihen von gut krystallisirten Salzen gibt, und zwar neutral reagirende, welche ein Äquivalent Säure enthielten und sauer reagirende, welche zwei Äquivalente Säure enthielten, die man daher passend als neutrale und saure Salze bezeichnen konnte. Wenn man z. B. dem sauren schwefelsauren Äthylbiguanid $C_2H_6(C_2H_5)N_5 . H_2SO_4$ mit Barytwasser die Hälfte, also ein Äq. Schwefelsäure entzieht, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der dann ein Äthylbiguanid mit halb soviel Schwefelsäure krystallisirt.

Nach diesem war es von vorne herein unwahrscheinlich, dass das einfache Biguanid eine andere Acidität besitzen sollte, als die äthylirte Base, es drängte sich vielmehr die Überzeugung auf, dass auch das einfache Biguanid zwei Reihen von Salzen gibt, neutrale und saure, und dass das von Rathke beschriebene Sulfat in Folge seiner Darstellung nur das saure Sulfat sein konnte. Rathke löste nämlich die im Wasser nicht lösliche schwefelsaure Kupferbase in verdünnter Schwefelsäure, entkupferte mit Schwefelwasserstoff und engte die nun überschüssige Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit ein, aus der dann das saure Sulfat auskrystallisiren musste. Die Zusammensetzung ist richtig angegeben worden, aber Rathke's Angabe, dass die Base ein Molekül Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen binde, ist unrichtig, denn dieses Salz reagirt stark sauer, wie ich mich an einem von mir dargestellten Präparate leicht überzeugen konnte.

Dass sich diese Unrichtigkeit in Rathke's sonst so schöne Arbeit einschleichen konnte, erklärt sich aus dem Umstande, dass er gezwungen war, seine Untersuchungen mit ausserordentlich geringen Substanzmengen auszuführen.

Es war daher noch nöthig, das bisher nicht beschriebene neutrale Biguanidsulfat darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde nach Herth's Methode[1] gewonnenes Biguanidkupfer mit Schwefelsäure genau neutralisirt, das so erhaltene Biguanidkupfersulfat

[1] Monatshefte f. Chemie 1, p. 94.

in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das durch Abfiltriren vom Schwefelkupfer erhaltene Filtrat gab, zum Krystallisiren eingedampft, ein Salz, das nach seiner Reaction auf Lackmus und nach seiner Zusammensetzung als das eigentliche, neutrale schwefelsaure Biguanid $(C_2H_7N_5)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ bezeichnet werden muss.

Analysen.

1) 0·1132 Grm. krystallisirte Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxid und Bleichromat 42·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 724 Mm. Druck.

2) 0·1674 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0·115 Grm. $BaSO_4$.

3) Beim Trocknen bei 105° erlitten 0·9417 Grm. einen Gewichtsverlust von 0·1013 Grm.

Oder in 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_2H_7N_5)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$	Gefunden
Stickstoff	41·7	41·8
Schwefels. (SO_3)	23·8	23·6
Wasser	10·71	10·76.

Das neutrale schwefelsaure Biguanid stellt grosse, farblose Krystalle dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bitterlich salzig schmecken; sie enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

Zur weiteren Controlle wurde nach Herth's Vorschrift dargestelltes, also saures Biguanidsulfat mit Barytwasser von bekanntem Gehalt bis zum Eintreten der neutralen Reaction titrirt; die vom $BaSO_4$ abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen schöne Krystalle des neutralen Salzes (welche zur Analyse 2 gedient haben).

0·4325 Grm. saures Biguanidsulfat $C_2H_7N_5 . H_2SO_4 + H_2O$ verbrauchten 4·35 CC. Barytwasser (à 1 CC. = 18·49 Mgrm. SO_3), diesen entsprechen 80·43 Mgrm. SO_3 oder 18·6% vom Gewichte der angewandten Verbindung. Die Rechnung verlangt für $\frac{1}{2}$ Äq. SO_3 18·5%.

Es ist sonach das Biguanid gleich seiner Kupferverbindung als eine einsäurige Base zu bezeichnen, da erst zwei Moleküle derselben ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zur neutralen Flüssigkeit sättigen.

II.

Nach Ossikovszky[1] spaltet sich das Guanidin beim anhaltenden Kochen mit Laugen oder Säuren unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak, gemäss der Gleichung

$$C(=NH)(NH_2)_2 + 2\,H_2O = CO_2 + 3\,NH_3,$$

welche jedoch nicht quantitativ festgestellt, sondern nur aus der Beobachtung erschlossen wurde, dass die Base beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak, beim Erhitzen mit Säuren aber Kohlensäure entwickelte.

Wenn nun das Biguanid eine dem Guanidin analoge Constitution besitzt, so war es nicht unwahrscheinlich, dass es sich durch Einwirkung starker Säuren und hoher Temperatur auch in ähnlicher Art, also nach dem Schema

$$C(=NH)(NH_2)_2 - NH - C(=NH)(NH_2) + 4\,H_2O = 2\,CO_2 + 5\,NH_3$$

zersetzen liesse.

Um die Reaction quantitativ verfolgen zu können, wurden gewogene Mengen sauren schwefelsauren Biguanids und titrirte Schwefelsäure von 1·47 spec. Gew. in ein Kaliglasrohr eingeschlossen und unter mehrmaligem Öffnen successive bis auf

[1] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 5, pag. 668.

200 bis 210° so lange erhitzt, bis eine Zunahme des innern Druckes nicht mehr beobachtet wurde. Die Menge gebildeten Ammoniaks wurde nach dem Öffnen des Rohres durch Titriren bestimmt.

1. Versuch. 0·426 Grm. krystallisirtes saures Biguanidsulfat ($C_2H_7N_5 . H_2SO_4 + H_2O$) wurden mit 6·7135 Grm. eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Vol. Wasser [1 Grm. dieser verdünnten Säure entsprach 42·9 CC. Lauge (à 1 CC. = 10·88 Mgrm. Na OH)] etwa 6 Stunden auf 170° und 12 Stunden auf 200—210° erhitzt. Zur Neutralisation von 25 CC. des auf 250 CC. verdünnten, wasserklaren Röhreninhaltes waren 26·6 CC. Lauge erforderlich.[1]

2. Versuch. 0·2743 Grm. derselben Substanz wurden mit 2·7595 Grm. der obigen verdünnten Säure wie unter 1) erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf 100 CC. verdünnt und zur Neutralisation von 50 CC. 52·7 CC. Lauge gebraucht.

Zum Überflusse wurde das entstandene Ammoniak in beiden Fällen in einer kleinen Probe qualitativ nachgewiesen.

In der folgenden Übersicht sind die Resultate der beiden Versuche zusammengestellt:

	Versuch 1.	Versuch 2.
Der angewandten Schwefelsäure entsprachen	288·0 CC. Lauge	118·4 CC. Lauge
der Schwefelsäure des sauren Biguanidsulfats	14·5 „	9·3 „ „
in Summe	302·5 CC. Lauge	127·7 CC. Lauge
zum Rücktitriren wurden verbraucht	266·0 „ „	105·4 „ „
dem entstandenen NH_3 entsprachen demnach	36·5 CC. Lauge	22·3 CC. Lauge
d. h. gebildetes Ammoniak	**169** Mgrm. NH_3	**103** Mgrm. NH_3
(berechnet	**167** „ „	**107** „ „)

[1] Die von der Schwefelsäure dem Glase entnommene Alkalimenge konnte vernachlässigt werden, da sie, wie ich mich durch Eindampfen eines gemessenen Flüssigkeitsquantums überzeugte, nur etwa 2 Mgrm. NH_3 entsprach.

Durch diese Zahlen ist festgestellt, dass sich das Biguanid beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 1·47 spec. Gew. unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak spaltet, und es gewinnt hiedurch die Annahme der Constitution, die jener des Guanidins analog ist, sicher neuerdings an Wahrscheinlichkeit.

Es kann noch beigefügt werden, dass ein paar Versuche, Biguanid durch Einwirkung heisser, concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Guanidin überzuführen, zu keinem positiven Resultate führten.

Graz, im April 1883.

Über die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxydes.[1]

Von Prof. Dr. **Sigm. v. Wroblewski** und Prof. Dr. **K. Olszewski**
an der k. k. Universität in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Nachdem es uns gelungen war, den Sauerstoff vollständig zu verflüssigen[2], versuchten wir auf dieselbe Weise Stickstoff und Kohlenoxyd in den flüssigen Zustand zu überführen.

Die Verflüssigung dieser beiden Gase ist bedeutend schwieriger als diejenige des Sauerstoffes und geschieht unter so ähnlichen Verhältnissen, dass es uns vorläufig unmöglich ist zu sagen, welches von beiden Gasen sich leichter verflüssigt.

Bei der Temperatur von etwa —136° C. und unter dem Drucke von etwa 150 Atmosphären verflüssigt sich weder Stickstoff noch Kohlenoxyd. Die Glasröhre mit dem Gase bleibt vollständig durchsichtig und keine Spur von Flüssigkeit ist zu bemerken. Wird das Gas plötzlich von dem Drucke befreit, so sieht man in der Röhre mit dem Stickstoff ein gewaltiges Aufbrausen von Flüssigkeit, welches nur mit dem Aufbrausen der flüssigen Kohlensäure in einer Natterer'schen Röhre zu vergleichen ist, wenn die letztere in ein Glas mit heissem Wasser gestellt wird. Beim Kohlenoxyd tritt das Sieden nicht so stark auf.

Wird aber die Expansion nicht zu schnell gemacht und lässt man den Druck nicht unter 50 Atmosphären sinken, so verflüssigt sich sowohl Stickstoff wie Kohlenoxyd vollständig, die Flüssigkeit zeigt einen deutlichen Meniscus und verdampft sehr rasch.

---

[1] Aus dem Anzeiger der k. A. d. W. vom 4. Mai 1883, Nr. XI.

[2] Monatshefte für Chemie (1883) p. 337.

Die beiden Gase können also nur binnen wenigen Secunden als Flüssigkeiten im statischen Zustande erhalten werden. Um sie länger in diesem Zustande zu halten, müsste man eine etwas tiefere Temperatur haben, als das Minimum, welches uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist.

Stickstoff und Kohlenoxyd im flüssigen Zustande sind farblos und durchsichtig.

Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878.

Von **J. F. Wolfbauer**,

Adjuncten an der k. k. landw.-chemischen Versuchsstation in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1883.)

Die Frage der Bewässerung des zwischen der March und der Donau liegenden, mit dem Namen des Marchfeldes belegten Territoriums, eine Frage, welche bereits im Jahre 1850 von dem damals bestandenen Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Bauten als ein Programmpunkt der Donauregulirung bei Wien aufgestellt wurde, bildet noch immer einen Gegenstand von eminenter agricultureller wie nationalökonomischre Bedeutung.

Durch die intentirte Bewässerung soll nicht nur eine Anfeuchtung des Bodens bewirkt, sondern gleichzeitig durch den zugeführten Schlamm eine Bindung des Sandbodens erzielt werden.

Unter den Vorerhebungen, welche die zur Prüfung dieses Projectes eingesetzte Commission für zweckmässig fand durchzuführen, gehörte auch die periodische Untersuchung des Donauwassers auf seine chemische Zusammensetzung, und zwar verfolgt durch den Verlauf eines ganzen Jahres. Die hierdurch erlangten analytischen Ergebnisse sollten Aufschluss darüber geben, welche Massen fixer Stoffe sowohl in Form von Schlamm als auch anderseits in gelöstem Zustande dem Ackerboden zugeführt würden, welchen Schwankungen dieselben unterworfen sind und in welchen Mengen hierdurch Nährstoffe für die Pflanzen gewinnbar wären.

Diese periodische Untersuchung des Wassers aus dem grossen Strombette der Donau vor Wien wurde nun im Laufe des Jahres

1878 im Laboratorium der k. k. landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation von mir durchgeführt.

Wenngleich vollständige Analysen des Wiener Donauwassers bereits mehrere vorliegen, wie die von Bischof,[1] welcher das Wasser am 5. August 1852 schöpfte, ferner drei von Schrötter,[2] welcher das Wasser des Donaucanales bei Nussdorf am 31. Jänner, am 26. März und am 12. August des Jahres 1859 untersuchte und endlich die von Schneider[3] publicirte, welche sich auf eine am 18. December 1863 der grossen Donau entnommene Wasserprobe bezieht, so glaubte ich dennoch die Resultate meiner eigenen Untersuchungen schon aus dem Grunde der Veröffentlichung nicht entziehen zu sollen, weil dieselben den Bestand des Donauwassers periodisch, und zwar in relativ kurzen Intervallen verfolgen und weil dieselben sich nicht nur auf die gelösten, sondern auch auf die schwebenden Bestandtheile erstrecken. Die so gewonnenen Ergebnisse geben nicht nur eine genauere und gründlichere Kenntniss der Schwankungen, welchen die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau unterworfen ist, als die Resultate der früheren — mehr minder isolirten — Analysen, sondern dieselben gestatten auch die Berechnung der mittleren Zusammensetzung dieses Wassers in einer unbedingt rationelleren Weise, als es die bisherigen Vorlagen ermöglichten. Aber auch in klimatologischer, wie hydrographischer und geologischer Beziehung dürften die vorliegenden Untersuchungsresultate nicht ganz ohne Interesse sein, nachdem dieselben deutlich erkennen lassen, in welchem Abhängigkeitsverhältnisse die Mengen der gelösten Bestandtheile einerseits und die der mechanisch mitgeführten Stoffe des Wassers anderseits zu der sich stets ändernden Strommasse, beziehungsweise zu den jeweiligen Pegelständen stehen.

Sämmtliche diesen Untersuchungen zu Grunde liegenden Wasserproben wurden im grossen Flussbette der Donau oberhalb der ungefähr 20 Kilometer stromaufwärts von Wien gelegenen

---

[1] Bischof, Geologie I, pag. 271.

[2] Das Wasser in und um Wien pag. 134.

[3] Bericht der Wasserversorgungs-Commission der Stadt Wien, pag. 204.

Ortschaft Greifenstein geschöpft, und zwar geschah dies an einer, dem rechten Flussufer etwas näher liegenden Stelle unweit der Johannes-Kapelle des genannten Ortes in der beiläufigen Richtung des Stromstriches.

Um das Wasser aus einer bestimmten mittleren Tiefe herausholen zu können, bediente man sich eines eigenthümlich construirten Schöpfapparates, welcher an einer massstabartig eingetheilten Latte befestigt war. Dieser Apparat bestand aus einem Blechgefäss, dessen Öffnung mit einer Klappe, die von oben gehoben oder geschlossen werden konnte, versehen war, was durch einen längst der Latte angebrachten massiven Draht bewerkstelliget wurde.

Bezüglich der Tiefe, aus welcher das Wasser ein wie das andere Mal stets gehoben wurde, ist zu erwähnen, dass dieselbe 1·4 Meter betrug, wozu eben besondere technische Gründe vorlagen.

Die erste Probenahme fand am 20. Jänner 1878 statt, worauf in Zeitintervallen von je einer bis drei Wochen die weiteren 22 Proben folgten. Es resultirten so 23 Wasserproben, von denen nur die letzte, d. i. die am 16. Jänner 1879 geschöpfte, also in das folgende Kalenderjahr fällt. Da zwischen dem Schöpfen der ersten und der letzten, der 23. Wasserprobe ein Zeitraum von 361 Tagen liegt, so folgt hieraus, dass die Zeit zwischen der Entnahme zweier aufeinander folgenden Proben im Durchschnitte 16 Tage beträgt.

Der vorgelegte Zweck dieser Untersuchungen: die Beschaffung einer Basis zur rationellen Beurtheilung des Donauwassers in culturtechnischer Beziehung bei einer eventuellen Verwendung desselben zur Bewässerung des Marchfeldes — erheischte dieses Wasser insbesondere auf seinen Gehalt an nicht flüchtigen Bestandtheilen zu prüfen. Da letztere bekanntermassen in zweierlei Formen, gelöst und suspendirt auftreten und da dieselben von ungleicher Bedeutung und verschiedenem Belange sind, so erschien es durchaus nöthig, den Schlamm sowohl wie die gelösten Bestandtheile gesondert von einander zu bestimmen und getrennt näher zu untersuchen. Nachdem nun die Durchführung der vollständigen Detailanalyse von jeder dieser 23 Wasserproben die Untersuchung ohne besonderen Erfolg ausserordentlich ausgedehnt hätte, anderseits aber doch die Kenntniss der Mengen

und Qualitäten der Stoffe, welche das Wasser in den beiden Formen innerhalb bestimmter Zeitperioden mit sich führt, von Wichtigkeit erschien, so wurde dem Gange der Analyse die folgende Eintheilung zu Grunde gelegt.

Sofort nach ihrem Eintreffen wurde bei jeder Probe der Gesammtgehalt an gelösten fixen Stoffen bestimmt und auch gleichzeitig die Menge des Schlammes ermittelt. Letzteres geschah stets in der Weise, dass von dem eingelieferten Wasserquantum nach dem Durchschütteln desselben zwei Liter weggenommen und durch ein tarirtes Filter filtrirt wurden, um schliesslich bei 100° ausgetrocknet und gewogen zu werden. Durch Glühen dieses Schlammes konnte durch den eingetretenen Gewichtsverlust die Menge des chemisch gebundenen Wassers + der organischen Substanz festgestellt werden. Es erfolgte hierauf eine Behandlung des geglühten Schlammes mit kochender verdünnter Salpetersäure, wodurch Carbonate, lösliche Silicate, Phosphate und dergleichen zersetzt und in Lösung gebracht und ein Gemenge von Sand und Thon als Rückstand verblieb. Sowohl die erhaltenen salpetersauren Schlammauszüge, als auch die von der Säure nicht aufgeschlossenen Rückstände wurden von allen Wasserproben reservirt und schliesslich die vereinigten sauren Auszüge einerseits, sowie das gesammelte Gemenge von Sand und Thon anderseits einer vollständigen Totalanalyse unterworfen.

Ein ähnlicher Vorgang wurde auch bei der Bestimmung und der Analyse der im Wasser in gelöster Form vorkommenden fixen Stoffe eingehalten. Durch Filtration wurde zunächst von jeder Wasserprobe ein grösseres Quantum völlig klaren Wassers hergestellt und davon ein Liter in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und bis zur Gewichtsconstanz bei 150° ausgetrocknet, wodurch sich die Gesammtmenge gelöster fixer Stoffe ergab. Hierauf wurde dieser Trockenrückstand bei mässiger Glühhitze bis derselbe völlig weiss geworden, geglüht, durch Kohlensäure-Behandlung die beim Glühen zersetzten kohlensauren Erden regenerirt und schliesslich wieder bei 150° bis zum bleibenden Gewichte ausgetrocknet.[1] Der durch das Glühen herbei-

[1] Ich muss hier ausdrücklich hervorheben, dass ich die Regenerirung der Carbonate im ausgeglühten Trockenrückstand stets durch kohlensaures

geführte Gewichtsverlust des Wasserrückstandes wurde als organische Substanz angesprochen.

Der die gelösten Mineralstoffe einer Wasserprobe enthaltende Rückstand in der Platinschale wurde stets reservirt und, nachdem eine Serie von 4—7 solcher von aufeinander folgenden Nummern beisammen waren, deren Gemisch einer Analyse unterworfen, welche sich auf die quantitative Bestimmung von Kieselsäure, Eisen, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Schwefelsäure erstreckte. Die auf solche Weise erhaltenen Zahlen repräsentiren offenbar die durchschnittlichen Mengen gelöster Stoffe während der Zeitperiode, in denen die Proben geschöpft wurden.

Wasser und nie durch das hierzu fast allgemein verwendete Ammoniumcarbonat vorgenommen habe. Zu Gunsten jener Methode lassen sich meines Erachtens zwei wesentliche Gründe anführen. Zunächst der, dass bei der Benützung von kohlensaurem Wasser die Herstellung des Rückstandes unter den ganz gleichen Bedingungen vor sich geht, unter denen der zuerst erhaltene Gesammt-Trockenrückstand sich gebildet hat. Ein weiterer Vorzug der angezogenen Methode scheint mir auch darin zu liegen, dass bei Anwendung des kohlensauren Wassers, Zersetzung des Gypses und anderer Erdalkaliensalze (Calcium- und Magnesiumnitrat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat) ausgeschlossen ist, eine Zersetzung, welche das kohlensaure Ammoniak herbeiführt und die unter Umständen Fehlerquellen bedingt. Bei der Benützung von Ammoniumcarbonat setzt sich nämlich dieses mit dem Gyps des Rückstandes grösstentheils in unlösliches Calciumcarbonat und leicht lösliches Ammoniumsulfat um. Letzteres Salz scheidet sich aber beim Eindampfen nicht gleichförmig an der ganzen Wand wie das Calciumcarbonat ab, sondern wird, wie es in der Natur eines leicht löslichen Salzes liegt, vornehmlich an der tiefsten Stelle der Schale zurückbleiben. Nun soll beim darauffolgenden Erhitzen geforderter Massen sich nur Ammoniumcarbonat aus dem so behandelten Rückstand verflüchtigen, d. h. es hat sich das vorher gebildete Ammoniumsulfat mit kohlensaurem Kalk wieder ganz umzusetzen. Eine solche Umsetzung wird aber nur dann total vor sich gehen, wenn das örtlich abgeschiedene schwefelsaure Ammoniak eine äquivalente, besser eine überschüssige Menge von Kalkcarbonat vorfindet; anderen Falles dürfte wohl ein Theil des schwefelsauren Ammoniaks als solches verflüchtiget werden, wodurch die Menge der organischen Substanzen zu hoch gefunden wird und dies nämlich, wenn der mit Ammoniumcarbonat regenerirte Glührückstand zuletzt über der freien Flamme erhitzt wird. Wird jedoch die schliessliche Austrocknung des regenerirten Rückstandes nur bei 150° vollzogen, so hinterbleibt schwefelsaures Ammoniak und man findet einen zu geringen Glühverlust. Diese gerügten Fehlerquellen schliesst die Methode der Behandlung mit kohlensaurem Wasser jedenfalls ganz aus.

Zur Bestimmung von Chlor und Salpetersäure, an welchen das Donauwasser sehr arm ist, war es nöthig eine separate und grössere Wassermenge in Arbeit zu nehmen. Es wurden hierzu stets zwei Liter klaren Wassers verwendet, die man unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat stark eindampfte, um schliesslich damit in analoger Weise wie bei der Ermittlung der Hauptbestandtheile nach verlässlichen Bestimmungsmethoden vorzugehen.

Die gesammten, der Untersuchung unterzogenen 23 Proben Wassers erscheinen durch dieses Programm in vier Serien abgetheilt. Es war so möglich, die durchschnittliche Zusammensetzung des Donauwassers in vier Perioden des Jahres 1878 festzustellen; diese vier Zeitabschnitte fallen jedoch nicht völlig mit den vier Jahreszeiten in gewöhnlichem Sinne zusammen.

Zur näheren Erläuterung der in den folgenden Tabellen zusammengetragenen numerischen Untersuchungsresultate ist zu bemerken, dass die gesammten Zahlenangaben über Mengen der im Wasser auftretenden Bestandtheile, sich immer auf ein Wasserquantum von 10.000 Gewichtstheilen beziehen, und zwar gilt dies ebensowohl für die gelösten als für die suspendirten Stoffe.

Die nun folgende Tabelle I enthält die unmittelbaren Untersuchungsergebnisse, welche sich auf den ermittelten Bestand jeder einzelnen Probe speciell beziehen, vertragen. Es sind hier zunächst die Tage, an welchen die einzelnen mit fortlaufenden Nummern versehenen Wasserproben geschöpft wurden, angegeben, worauf in vier Horizontalcolumnen die Angaben über den jeweiligen Gehalt an Schlamm folgen. Letzterer ist hier nicht bloss in seiner Gesammtmenge, sondern auch in seine Hauptbestandtheile quantitativ zerlegt, angeführt. Die in weiteren sechs Horizontalspalten gegebenen Daten beziehen sich auf den gelösten Bestand. Diesbezüglich finden sich hier die Ergebnisse der Härtebestimmungen der gesammten Wasserproben vor. Diese Bestimmungen sind nach der Methode von Boutron und Boudet[1] vorgenommen und schliesslich die erhaltenen hydrotimetrischen Grade durch Multiplication mit dem Factor 0·56 in sogenannte deutsche Härte-

[1] Hydrotimetrie par MM. Boutron et Boudet. IV. Edition. Masson Paris. Auch Kubel-Tiemann Anleitung zur Untersuchung des Wassers. 2. Auflage, pag. 27.

Tabelle I.

Mengen der suspendirten und der gelösten Stoffe, sowie Härtegrad der untersuchten 23 Proben des bei Greifenstein i. J. 1878 geschöpften Donauwassers, ferner jeweilige Höhe des Wasserspiegels am Pegel.

		Wasserprobe Nr.																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
		Geschöpft am																						
		Jänn.	Febr.	März		April		Mai		Juni		Juli		August		September		October		November		December		Jänn. 1879
		20.	12.	4.	15.	3.	24.	2.	7.	1.	18.	6.	21.	9.	26.	10.	24.	8.	23.	9.	21.	4.	17.	16.
Suspendirte Stoffe (Schlamm) in 10.000 Gewichtstheilen Wassers	Totalmenge	2·400	1·058	2·190	0·499	0·321	1·020	1·043	2·317	1·023	2·270	3·383	0·577	0·693	1·318	0·700	1·903	0·295	0·163	0·112	0 130	0·288	0·096	0·112
	organ. Substanz u. chem. geb. Wasser (Glühverlust)	0·073	0·056	0·276	0·041	0·014	0·057	0·036	0·127	0·042	0·149	0·143	0·030	0·004	0·008	0·041	nicht best.	0·042	—	0·006	0·008	—	0·002	—
	Carbonate etc. (in Salpeters. lösl.)	1·097	0·220	0·877	0·193	0·165	0·488	0·533	1·032	0·516	1·378	1·295	0·238	0·366	0·538	0·300	0·940	0·102	0·078	0·057	0·060	0·147	0·047	0·048
	Sand und Thon	1·230	0·782	1·037	0·265	0·142	0·475	0·474	1·158	0·465	0·743	1·945	0.309	0·323	0·772	0·359	0·963	0·151	0·085	0·049	0·062	0·141	0·047	0·064
Härte in Graden Fehling	volle	9·2	11·7	8·5	10·2	11·1	9·9	10·1	8·9	9·5	8·0	8·3	9·4	10·0	9·3	10·3	10·9	10·3	11·1	11·9	11·3	10·8	12·3	11·8
	bleibende	6·5	6·3	5·7	5·9	5·0	4·7	4·7	4·6	4·9	3·7	4·7	4·6	4·7	4·6	4·8	5·3	3·5	4·9	5·5	5·4	5·4	5·5	5·0
	temporäre	2·7	5·4	2·8	4·3	6·1	5·2	5·4	4·3	4·6	4·3	3·6	4·8	5·3	4·7	5·5	5·6	6·8	6·2	6·4	5·9	5·4	6·8	6·8
10.000 Gewichtstheile klares Wasser enthalten gelöst	fixe Stoffe in Summe	2·003	2·104	1·357	1·683	1·768	1·591	1·580	1·473	1·523	1·294	1·300	1·487	1·598	1·553	1·780	1·715	1·859	1·769	1·920	1·940	1·799	2·070	2·030
	unorgan. Stoffe	1·830	2·066	1·279	1·625	1·718	1·534	1·542	1·407	1·486	1·258	1·261	1·465	1·547	1·513	nicht best.	1·658	1·810	1·718	1·892	1·868	1·753	2·022	1·929
	organ. Substanz	0·173	0·038	0·078	0·058	0·050	0·057	0·038	0·066	0·037	0·036	0·039	0·022	0·051	0·040		0·057	0·049	0·051	0·028	0·072	0·046	0·048	0·101
Wasserstand ober d. Nullpunkte des Pegels	ober	1·70	—	2·56	1·50	1·04	1·66	1·80	2·65	1·48	1·70	1·90	0·76	1·12	1·20	0·70	1·28	0·54	0·34	0·20	0·28	0·54	—	0·04
	unter	—	0·04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·22	—

Gewichtstheile

Gewichtstheile

in Metern

Tabelle I.

Mengen der suspendirten und der gelösten Stoffe, sowie Härtegrad der untersuchten 23 Proben des bei Grudenstein i. J. 1872 gesonderten Donauwassers, ferner jeweilige Höhe des Wasserspiegels am Pegel.

grade, d. h. Härtegrade nach Fehling transformirt worden, ein Vorgang, der dadurch, dass:

1 Härtegrad nach Boutron-Boudet = 1 Gewichtstheil kohlensauren Kalk, dagegen

1 Härtegrad nach Fehling = 1 Gewichtstheil Calciumoxyd, und zwar in jedem Falle in 100.000 Gewichtstheilen Wassers gelöst, bedeutet und in der weiteren Erwägung, dass 1 Gewichtstheil Kalkcarbonat 0·56 Gewichtstheile Calciumoxyd enthält, gerechtfertigt erscheint.

Bezüglich der auf diesem Wege, also nach der französischen Härtebestimmungsmethode erhaltenen Resultate habe ich beobachtet, dass dieselben durchwegs etwas höher ausfielen, als die Berechnung des Härtegrades aus den thatsächlichen Gehalten des Wassers an Kalk und Magnesia ergibt. Während das Verfahren der Härtebestimmung nach der von Faisst und Knauss modificirten Clark'schen Methode durchgängig einen niederen Härtegrad finden lässt, als das Wasser wirklich besitzt — eine Thatsache, die insbesondere von Schneider[1] erkannt und hervorgehoben wurde, welcher bei Benützung dieser, der sogenannten deutschen hydrotimetrischen Prüfungsweise, auf Differenzen von 1·4 bis 11·4 Härtegrade, um welche die Resultate der Titration zu nieder ausfielen, stiess — dürfte dem französischen Verfahren der entgegengesetzte Fehler vorzuwerfen sein. Die Härtebestimmungen nach Boutron-Boudet ausgeführt, gaben mir nämlich beim Donauwasser stets etwas höhere Resultate, als sich aus den vorhandenen Kalk- und Magnesiamengen berechnete und ich muss es vorläufig dahin gestellt sein lassen, zu entscheiden, ob der eben gemachte Vorwurf gegen das französische hydrometrische Verfahren nur bei weichen Wässern, wie das der Donau eines ist, zutrifft, oder ob derselbe auch auf harte Wässer, somit auf alle Fälle ausgedehnt werden muss.[2]

Es erschien mir wichtig, auf diesen Sachverhalt hier hinzuweisen. Meiner Anschauung nach liegt der Grund der Differenzen

---

[1] Bericht der Wasserversorgungs-Commission der Stadt Wien.

[2] So beträgt das Mittel aller vorgenommenen directen Bestimmungen der vollen Härte 10·2 Grade, während sich aus der durchschnittlichen Zusammensetzung des Wassers (d. h. aus 6·16 Kalk und 1·66 Magnesia) hiefür die Zahl 8·5 ergibt.

in den Angaben beider Methoden vornehmlich in den verschiedenen, ja höchst ungleichen Concentrationen der alkoholischen Seifenlösungen, deren sich beide Methoden bedienen. Während beim deutschen Verfahren ein sehr verdünnter Seifengeist verwendet wird, benützt man bei der Härteprüfung nach Boutron-Boudet eine concentrirte Seifenlösung. In Folge dessen sind die Alkoholmengen, welche einem und demselben Wasser bis zur Bildung des nöthigen Schaumes zugeführt werden, bei den beiden Methoden ganz verschiedene. In einem besonderen Beispiele wird dieser ungleiche Alkoholzusatz deutlich hervortreten. Fassen wir den Fall ins Auge, dass das Wasser nur Kalk und zwar in Form eines neutralen Salzes enthielte und dass dasselbe eben die Härte des Normalhärtewassers (nach Faisst und Knauss) besässe, d. h. 12 Gewichtstheile Kalk in 100.000 Gewichtstheilen Wassers gelöst enthalten seien. Bei dem deutschen Verfahren müssen bis zur Schaumbildung zu 100 CC. dieses Wassers 45 CC. Seifenlösung zugesetzt werden. Da die letztere aus Weingeist von 56° Tralles hergestellt ist, so berechnet sich hier die Menge absoluten Alkohols, welche den 100 CC. Wasser in Form von Seifenlösung zugefügt werden, auf

25 CC. oder 25 Volumpercente.

Bei der französischen Methode wird dasselbe Wasser 21·4 Grade zeigen. Hier werden zu 40 CC. Wasser, um es schäumend zu machen 21·4 Hydrotimetergrade = 2·34 CC. einer allerdings concentrirteren Seifenlösung, die jedoch wie die vorige aus 56percentigem Spiritus bereitet ist, zugesetzt. In diesem Falle beträgt der Zusatz an absolutem Alkohol bloss

3·3 Volum Percente vom Wasser.

Auf diese so verschiedenen Alkoholmengen dürften wohl zum grössten Theile die differenten Resultate beider Methoden zurückzuführen sein und insbesondere dürfte die Thatsache, dass bei magnesiareichen Wässern gerade die deutsche Methode bedeutend kleinere Härtegrade als die effectiven finden lässt, auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Auch scheint mir der Einfluss der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei beiden Methoden ein wesentlich verschiedener zu sein. Während — wie dies eben von verschiedenen Seiten

behauptet wird — beim deutschen Verfahren die freie und halbgebundene Kohlensäure eines Wassers nahezu gänzlich einflusslos ist, geben Boutron und Boudet an,[1] dass destillirtes Wasser, welches $^1/_{10}$ seines Volumens kohlensaures Gas absorbirt enthält, d. h. zwei Gewichtstheile Kohlensäure-Anhydrid in 10.000 Gewichtstheilen Wassers gelöst, bereits 21·5 Grade auf ihrem Hydrotimeter zeigt. Nach den vorliegenden Thatsachen scheint mir die Sache so zu liegen, dass bei Härtebestimmungen durch zugeführte grössere Mengen von Alkohol, der zersetzende Einfluss der nicht gebundenen Kohlensäure auf die Seife allerdings aufgehoben werden kann, dass aber dadurch zugleich auch die normale Umsetzung der Seife mit den Magnesiumsalzen hintangehalten wird.

Die drei, den Härteangaben folgenden Columnen enthalten die auf den gelösten Bestand des Wassers Bezug nehmenden unmittelbaren Ergebnisse der Untersuchung jeder einzelnen Probe. Es sind hier die gelösten fixen Stoffe in ihrer Totalität, als auch in mineralische und organische Substanzen zerlegt, angeführt.

Die letzten zwei Horizontalspalten geben die jeweilige, beim Schöpfen der einzelnen Wasserproben am Pegel in Greifenstein jedesmal beobachtete Höhe des Wasserstandes der Donau an.

Die beigegebene Tafel enthält die zwei wichtigsten auf der vorigen Tabelle in Zahlen ausgedrückten Untersuchungsresultate: Menge der gelösten Substanzen und des Schlammes der analysirten 23 Wasserproben sowie gleichzeitig die jeweiligen Wasserstände am Greifensteiner Pegel in einem Coordinatensystem graphisch dargestellt.

Die vertical aufgetragenen Masse bedeuten Gewichtstheile beim Schlamm und bei den gelösten Substanzen, bezogen auf 10.000 Gewichtstheile Wasser und gleichzeitig Meter für die Pegelstände.

Mit voller Prägnanz treten hier die Fluctuationen in den beiden Beständen des Wassers neben der Strommasse selbst hervor.

Fasst man die dick gezogene Linie, welche die jeweiligen Mengen gelöster Stoffe vorstellt, ins Auge, so tritt deren, im Allgemeinen ziemlich regelmässige Verlauf, der nur einmal — Anfangs

[1] Hydrotimetrie pag. 39.

März — von einer beträchtlichen Störung unterbrochen wird, hervor. Man erkennt, dass das Wasser in der ersten Winterhälfte das Maximum an gelösten Substanzen enthält und dass bereits in der zweiten Hälfte eine, anfangs allerdings unregelmässige, später jedoch ziemlich stetig verlaufende Abnahme an gelöstem Bestande stattfindet. Vom Winter bis zum Eintritt des Sommers sehen wir die Härte des Donauwassers fast stetig abnehmen und finden es Mitte Juni am weichsten. Von hier an hebt das Wasser wieder zu grösserer Härte an und zwar geschieht dies ohne erhebliche Schwankungen. Bis zum Beginne des eigentlichen Winters nimmt das Wasser fort und fort an Härte zu, um in der Mitte Jänner 1879 fast genau die gleiche Menge gelöster Substanzen zu enthalten, wie im Jänner 1878, also vor einem Jahre.

Die grösste Menge 2·1 Gewichtstheile gelöster Stoffe enthielt das Donauwasser demnach in den ersten Winterhälften. Die Differenz zwischen dem Maximum und Minimum des gelösten Bestandes ist hier beträchtlich, nämlich 2·104 gegen 1·294; beide Extreme stehen zu einander in dem Verhältnisse wie 163:100 oder nahezu wie 5:3, d. h. das Donauwasser ist im Winter beinahe doppelt so hart als im Sommer.

Woher die Einflüsse stammen, welche die Continuität des Verlaufes der den gelösten Bestand repräsentirenden Curve zu stören im Stande sind, darüber belehrt sofort ein Blick auf die wellenförmig gezogene Linie, welche den Wasserstand am Pegel in Greifenstein angibt. Man sieht, wenn von dem einen Male zum anderen das Wasser stieg, die gelösten Substanzen abnehmen und auch umgekehrt, verringerte sich die Strommasse, so nimmt sofort die Härte zu. Mit anderen Worten: steigt das Wasser, so wird es weicher, fällt es, so wird es härter. Es liegt wohl auf der Hand, dass bei einem jeden Strome ein durch kürzere oder längere Zeit andauernder grösserer Zufluss meteorischen — also fast reinen — Wassers auf oberirdischen Wegen, in einer eintretenden Verdünnung des Wassers sich durch eine entsprechende Zeit fühlbar machen muss. Da diese Art Zuflüsse, seien dieselben durch Schneeschmelzungen in den Alpen oder durch Regengüsse entstanden, bekanntermassen im Frühling und in der ersten Sommerhälfte am grössten und häufigsten und desshalb am ergiebigsten sind, so erweist sich auch in dieser Periode das Wasser der

Donau weicher, das heisst ärmer an gelösten Substanzen, als in der übrigen Zeit des Jahres.

Ungleich grösser und viel erheblicher zeigen sich die Schwankungen im Gehalte an mechanisch mitgeführten Stoffen, in den Schlammmengen. Hierüber belehrt ein Blick auf die punctirt gezogene Linie der graphischen Darstellung. Vergleicht man den Lauf dieser Curve mit der Linie des jeweiligen Pegelstandes, so muss man zugeben, dass die Gleichartigkeit des Laufes beider in einer ziemlich markanten Weise ausgedrückt ist; ja in einem guten Theil ihres Weges decken sich die beiden Linien. In der Natur der Sache liegt es begründet, dass beim Anschwellen des Stromes, welches mit einer Geschwindigkeitszunahme verknüpft ist, die mechanisch mitgeführten festen Theilchen, weil dieselben weniger Gelegenheit sich niederzuschlagen finden, zunehmen müssen. Wir sehen hier die Schlammmenge der Donau mit ihrem Wasserstande steigen und sinken. Die beobachteten Extreme fallen hier viel weiter auseinander, als bei dem gelösten Bestande, und zwar das Minimum 0·096 (17. December) gegenüber dem Maximum von 3·383 Gwth. Schlamm (6. Juli), welche beiden Zahlen in dem Verhältnisse wie 1:35 stehen.

Bezüglich der Fluctuation des Schlammgehaltes ist noch zu bemerken, dass das Wasser am wenigsten schlammig, also am klarsten, durch die Zeit vom Anfange des Oktober bis Mitte Jänner sich erwies. Von hier an, also der zweiten Winterhälfte bis zum Eintritte des Herbstes, finden unaufhörliche Änderungen im Wasserstande, aber auch ebenso erhebliche Schwankungen in den Schlammmengen statt. Am auffallendsten in dieser Beziehung ist wohl der Unterschied zwischen dem Bestande an festen Stoffen der beiden, im Juli geschöpften Proben. Während das Wasser vom 6. volle 3·383 Theile Schlamm enthielt, sank der Gehalt nach zwei Wochen bereits auf 0·577 Theile herab.

Der bereits früher schon hervorgehobene Zusammenhang zwischen den Änderungen im Gehalte an gelösten Substanzen einerseits und dem Wasserstande anderseits, lässt sich nun, weil mit dem letzteren die Masse des Schlammes gleichen Schritt hält, folgendermassen erweitern:

Ein Anschwellen des Stromes hat eine Zunahme suspendirter Stoffe, jedoch eine Abnahme an gelösten Substanzen zur Folge,

während beim Fallen des Wasserstandes sich der Schlamm verringert und der gelöste Bestand zunimmt. Steigt also das Wasser, so wird es trüber und weicher und sinkt es, so wird es klarer und härter.

Tabelle II weist die mittlere, also durchschnittliche nähere Zusammensetzung des Donauwassers in vier Perioden des Jahres 1878 nach. Die Angaben, welche sich auf Gehalt an Schlamm und dessen Details beziehen, ferner die Daten über Härtegrad sowie die hier vorfindlichen Gesammt-Mengen der gelösten Stoffe überhaupt wie der organischen Substanzen, sind aus den diesbezüglichen Zahlen der Tabelle I, deren Mittelwerthe selbe vorstellen, durch Rechnung hervorgegangen. Die weiter angegebenen Mengen der einzelnen, in gelöster Form auftretenden Bestandtheile des Donauwassers selbst, als: Kieselsäure, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure wurden in der bereits früher angegebenen Weise in dem Gemische der eingedampften Rückstände von zu einer Periode zusammengehörigen Wasserproben direct bestimmt.

Auf dieser Tabelle ist noch eine Zusammenstellung der gelösten Wasserbestandtheile gegeben, wobei die früher erwähnten Basen und Säuren in üblicher Weise zu Salzen combinirt erscheinen.

Ich kann nicht unterlassen, hier auf eine bemerkenswerthe Thatsache hinzuweisen, welche sich bei näherer Prüfung der auf Tabelle II angeführten Analyse-Resultaten ergibt. Allerdings sinddie Gssammt-Mengen gelöster Substanzen, welche das Wasser im Sommer und im Winter enthält, ziemlich von einander verschieden; allein das Verhältniss der Bestandtheile untereinander bleibt interessanter Weise nahezu unveränderlich.

Rechnet man auf 100 Gewichtstheile Gesammt-Menge gelöster Stoffe, so entfallen beispielsweise:

auf	in der Periode			
	I Jänner-April	II Mai-August	III Sept.-Oct.	IV Nov.-Jänner
Kalk	35%	37%	36%	36%
Magnesia . .	10	9	10	10

Tabelle II.

Mittlere chemische Zusammensetzung und Härtegrad des Donauwassers in vier Perioden des Jahres 1878.

10.000 Gewichtstheile trüben Wassers enthalten	in der Periode I	II	III	IV
	umfassend die Proben von			
	20./1.	7./5.	10./9.	9./11.
	bis			
	2/5.	26./8.	23./10.	16./1.
	Gewichtstheile			
Suspendirte Stoffe (Schlamm.)				
Totalmenge	1·219	1·654	0·765	0·148
u. zw. organische Substanzen und chem. geb. Wassers (Glühverlust)	0·079	0·072	0·021	0·003
Carbonate etc.	0·510	0·766	0·355	0·072
Sand und Thon	0·630	0·816	0·389	0·073
Gelöste fixe Stoffe insgesammt (direct bestimmt)	1·727	1·461	1·781	1·952
u. zw. Organische Substanzen	0·070	0·042	0·052	0·059
Kieselsäure	0·054	0·039	0·048	0·052
Eisenoxydul	0·004	0·005	0·002	0·002
Kalk	0·608	0·543	0·643	0·710
Magnesia	0·176	0·128	0·175	0·199
Natron	0·049	0·028	0·036	0·040
Kali	0·017	0·016	0·024	0·020
Chlor	0·034	0·016	0·018	0·024
Schwefelsäure	0·118	0·106	0·123	0·154
Salpetersäure	0·020	0·013	0·013	0·024
Kohlensäure, gebunden	0·621	0·524	0·652	0·706
Summe	1·771	1·460	1·786	1·990
Hievon ab Sauerstoff äquiv. dem Chlor	0·008	0·004	0·004	0·005
gibt berechn. Summe d. gel. fixen Stoffe	1·763	1·456	1·782	1·985
oder unter Combinirung von Basen und Säuren zu Salzen:				
Kohlensauren Kalk	0·969	0·864	1·041	1·105
Kohlensaure Magnesia	0·370	0·269	0·368	0·418
Kohlensaures Eisenoxydul	0·006	0·008	0·003	0·003
Schwefelsauren Kalk	0·158	0·143	0·146	0·222
Schwefelsaures Kali	0·031	0·030	0·044	0·037
Schwefelsaures Natron	0·018	0·015	0·029	0·012
Salpetersaures Natron	0·031	0·020	0·021	0·037
Chlornatrium	0·056	0·026	0·030	0·040
Kieselsäure	0·054	0·039	0·048	0·052
Organische Substanzen	0·070	0·042	0·052	0·059
Summe	1·763	1·456	1·782	1·985
	in Graden Fehling			
Härte volle	10·1	9·1	10·6	11·6
Härte bleibende	5·5	4·6	4·6	5·4
Härte temporäre	4·6	4·5	6·0	6·2

Aber auch das Resultat einer viel älteren, von Bischof vorgenommenen Analyse des Donauwassers (August 1852) steht mit dem Obigen im Einklange. Auf 100 Gewichtstheile Rückstand berechnen sich hier

auf den Kalk 34%
und auf die Magnesia 9%.

Tabelle III zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung des gelösten Bestandes des Donauwassers während des ganzen Jahres 1878. Die hier vorfindlichen Zahlen sind aus den Daten der vorigen Tabelle (II) als die berechneten Generalmittel hervorgegangen.[1]

Die durchschnittliche Menge gelöster Substanzen, welche das Donauwasser im Beobachtungsjahre enthielt, beträgt demnach 1·721 Gewichtstheile auf 10.000 Gewichtstheile Wassers bezogen.

Ein Vergleich dieser und aller sonstigen Zahlen der vorliegenden Tabelle mit den Resultaten älterer, von Bischof u. A. ausgeführten Analysen ist wohl füglich aus den Gründen nicht zulässig, weil zum Theile bei diesen die Wasserproben nicht dem grossen Strombette, sondern dem Donaucanale entnommen wurden, zum Theile beziehen sich dieselben nur auf den Bestand des Wassers an einem einzelnen Tage, was die Bedeutung und den Werth solcher Zahlen erheblich beeinträchtiget.

Tabelle IV enthält den Jahresdurchschnitt der relativen Menge sowie die nähere chemische Zusammensetzung des Schlammes. Die zwei wichtigen Fragen: in welchen Mengen und in welcher Form (Grade von Aufschliessbarkeit) führt das Donauwasser in seinem Schlamme Nährstoffe für die Pflanzen mit sich? — lassen sich aus dieser Tabelle beantworten. Es sind hier

[1] Bezüglich der Berechnungsweise dieser Tabelle kann ich nicht unerwähnt lassen, dass deren Zahlen durchaus nicht die einfachen arithmetischen Mittel analoger Daten der Tabelle II vorstellen, sondern vielmehr unter Zuziehung des sogenannten Gewichtes (im Sinne der Durchschnittsrechnung) aus den einzelnen Angaben letzterer Tabelle entstanden sind. Beispielsweise haben die Daten, welche sich auf die mittlere Zusammensetzung des Wassers vom Mai bis August beziehen, auf das Jahres-(General-) Mittel einen grösseren Einfluss, als die der darauffolgenden kürzeren Periode September-October.

Tabelle III.

Durchschnittliche Menge und Zusammensetzung der gelösten Bestandtheile sowie mittlerer Härtegrad des Donauwassers vor Wien i. J. 1878.

Gelöste Bestandtheile	Gewichtstheile
Organische Substanzen	0·056
Kieselsäure	0·048
Eisenoxydul	0·003
Kalk	0·616
Magnesia	0·166
Natron	0·038
Kali	0·019
Chlor	0·024
Schwefelsäure	0·123
Salpetersäure	0·018
Kohlensäure, gebundene	0·615
Zusammen	1·726
Hievon ab Sauerstoff äquiv. dem Chlor	0·005
Gibt die berechnete Summe der gelösten fixen Stoffe	1·721

Das Mittel der directen Bestimmungen der letzteren beträgt 1·704 Gwth.

Die Combinirung dieser Bestandtheile zu Salzen ergibt:

Gelöste Bestandtheile	Gewichtstheile
Kohlensauren Kalk	0·979
Kohlensaure Magnesia	0·349
Kohlensaures Eisenoxydul	0·005
Schwefelsauren Kalk	0·165
Schwefelsaures Kali	0·034
Schwefelsaures Natron	0·018
Salpetersaures Natron	0·028
Chlornatrium	0·039
Kieselsäure	0·048
Organische Substanzen	0·056
Summe	1·721

Die durchschnittliche volle Härte beträgt 10·2 Grade Fehling,
" " bleibende " " 5·0 " "
und " " temporäre " " 5·2 " "

Tabelle IV.

Durchschnittliche Menge und nähere Zusammensetzung des Schlammes.

10.000 Gewichtstheile trübes Wasser enthalten suspendirt als Schlamm	in Form von				Insgesammt
	organisch. Substanzen u. chem. gebundenem Wasser (Glühverlust)	Carbonaten, lösl. Silicaten, etc. (in Salpetersäure, lösliches)	thoniger Substanz (in conc. Schwefelsäure, Aufschliessbares	Sand	
	Gewichtstheile				
	0·050	0·4658	0·1857	0·3362	1·0377
	zusammengesetzt aus:				
Eisenoxyd	—	0·0253	0·0197	0·0031	0·0481
Thonerde	—	0·0348	0·0443	0·0328	0·1119
Kalk	—	0·1505	0·0031	0·0006	0·1542
Magnesia	—	0·0561	0·0053	0·0019	0·0633
Natron	—	0·0029	0·0020	0·0080	0·0129
Kali	—	0·0037	0·0093	0·0045	0·0175
Kohlensäure	—	0·1720	—	—	0·1720
Phosphorsäure	—	0·0017	—	—	0·0017
Kieselsäure	—	0·0188	0·1020	0·2853	0·4061

die einzelnen mineralischen Elemente, aus welchen sich die in suspendirter Form transportirten Theilchen zusammensetzen, strenge von einander geschieden und hierdurch die genaue Zusammensetzung des Donauschlammes erbracht.

Die durchschnittliche Menge fester, in je 10.000 Gewichtstheilen Wassers transportirten Stoffe, ist demnach auf 1·0377 Gewichtstheile zu veranschlagen.

Analog der früher erwähnten Constanz im relativen Verhältniss der gelösten Bestandtheile untereinander, lässt sich auch bezüglich der schwebenden Theilchen Ähnliches anführen, und zwar wieder unter Benützung der bereits mehrmals hier angezogenen, von Bischof im Jahre 1852 vorgenommenen, auch auf den Schlamm ausgedehnten Donauwasser-Analyse. Es tritt dies aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

100 Gewichtstheile Schlamm enthalten	nach Bischof (1852)	nach Wolfbauer (1878)
Durch Salzsäure (beziehungsw. Salpetersäure) Aufschliessbares	46·19%	44·88%
Davon entfallen auf: Kalk	16·48	14·58
Magnesia	3·01	5·40
Sand und Thon	53·81	50·31
Kieselsäure insgesammt	45·02	39·14
Eisenoxyd und Thonerde insgesammt . .	16·99	15·44
Organische Substanz und gebundenes Wasser	4·58	4·82

Berechnet man sich aus den früher angegebenen Durchschnittszahlen für die Mengen der gelösten und der suspendirten Stoffe die Massen derselben, welche die Donau im Verlaufe eines Tages durchschnittlich bei Wien vorübertransportirt, so ergibt sich unter der Annahme, dass die in der Secunde vorüberfliessende mittlere Wassermenge 1700 Km. beträgt:

Die Schlamm-Masse auf rund 15 Millionen Kilogramm,
während die gelösten Stoffe „ 25 „ „
betragen.

Die vorliegenden Daten in ihrer Gänze gestatten des Ferneren die Bestimmuug derjenigen Mengen von Schlamm und Pflanzennährstoffen, welche bei einer eventuellen Bewässerung des Marchfeldes dem Ackerboden zugeführt würden.

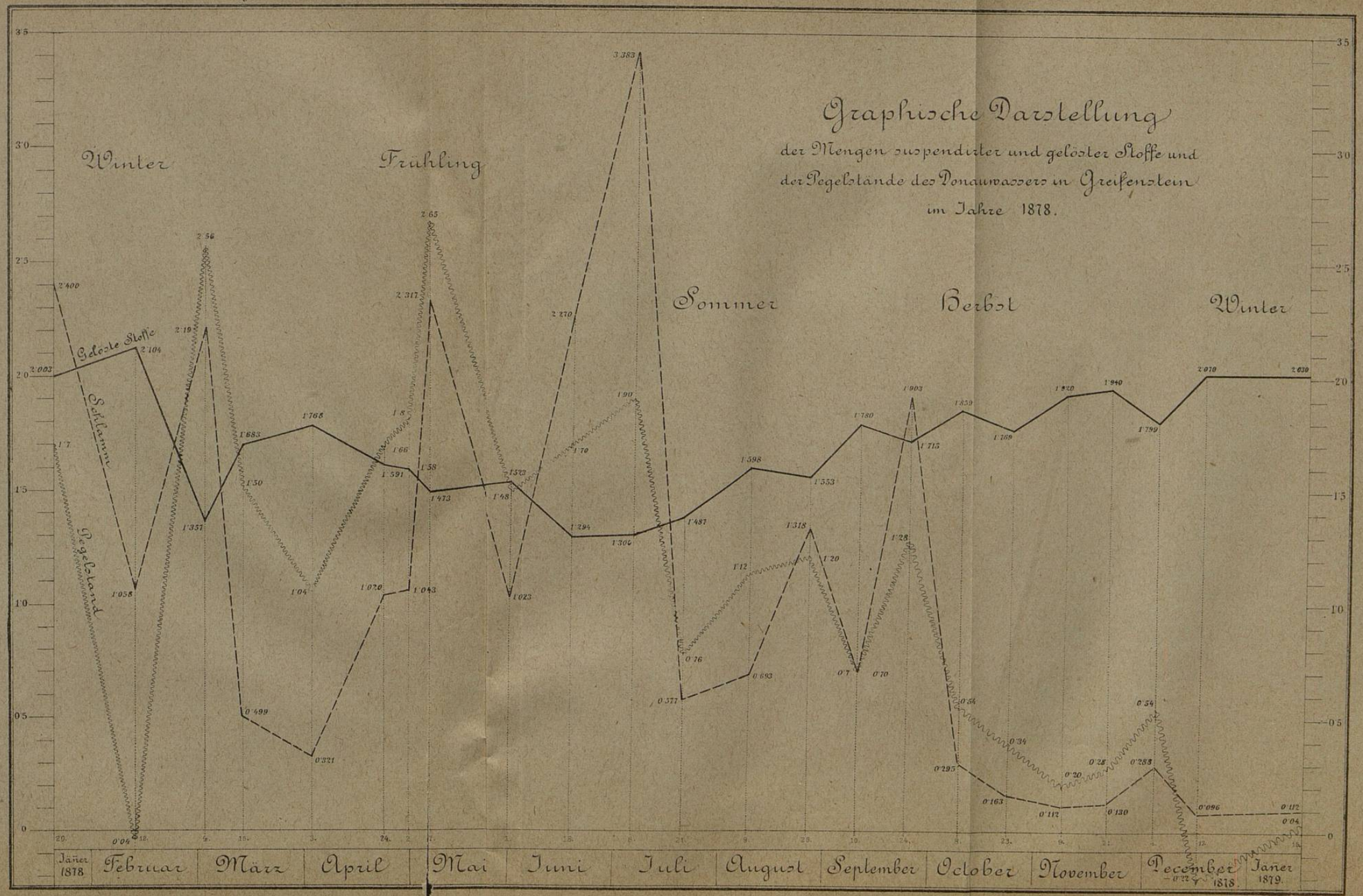
Nach dem Projecte sollen während der normalen Bewässerungsperiode, das ist vom April bis inclusive September dem Hectar Bodenfläche 1·2 Liter Wasser in der Secunde zufliessen. Es ergibt dies für die volle Irrigationsdauer von 180 Tagen, eine Menge von 18 000 Km Wasser pro Hektar; oder in anderen Worten ausgedrückt: die Höhe der dem Boden täglich zugeführten Wasserschichte beträgt genau 10 mm Mit dieser Wassermasse enthält der Boden zugetragen:

Schwebende Theilchen (Schlamm)		2500	Kg
Gelöste Stoffe insgesammt		2800	„
Kali, und zwar gelöst	31 Kg		
in Form von zeolithischen Silicaten und als Thon	31 „	62	„
Phosphorsäure		4·1	„
Salpetersaures Natron		46	„

Zur besseren Würdigung dieser Zahlen sei noch angeführt, dass mit dem in gelöster Form gebotenen Kali allein, bereits eine Menge des Letzteren aufgebracht ist, welche eine Production von 2000 Kg Heu per Hektar erfordert. Bezieht man im Calcul auch das im thonigen und zeolithischen Theile des Schlammes vorkommende Kali ein, so erhöht sich die vorige Zahl auf das Doppelte. Das dem Wiesenboden durch das Donauwasser zugeführte Kali bietet sohin die Möglichkeit, auf einem Hektar Boden 2000, beziehungsweise 4000 Kg Heu mehr zu produciren.

Bei dem Umstande, als das Wasser der Donau nur eine sehr geringe Menge von Phosphorsäure, und zwar nur in seinen schlammigen Theile enthält, gestaltet sich die Calculation in Betreff dieses Pflanzennährstoffes weniger günstig. Die Phosphorsäure des Wassers reicht hier nur hin für 970 Kg Heu per Hektar.

In Bezug der schwebenden Theilchen sei noch hervorgehoben, dass die Höhe der während der ganzen Irrigationsperiode abgesetzten Schlammschichte nur $^1/_6$ mm beträgt, und zwar dies noch


Graphische Darstellung
der Mengen suspendirter und gelöster Stoffe und
der Pegelstände des Donauwassers in Greifenstein
im Jahre 1878.
Winter
Frühling
Sommer
Herbst
Winter
Gelöste Stoffe
Schlamm
Pegelstand
Jänner 1878
Februar
März
April
Mai
Juni
Juli
August
September
October
November
December
Jänner 1879.

unter der Supposition, dass das Wasser seinen ganzen Gehalt an suspendirten Stoffen, mit dem es aus dem grossen Strombette in den Canal getreten, der bewässerten Wiese oder dem Ackerboden zuführt.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, einer von Preyss vorgenommenen und durch Ballo zur Publication gebrachten Untersuchung des Wassers der Donau bei Budapest Erwähnung zu thun. Auch Preyss gelangte betreffs der Fluctuationen des Schlammes und der gelösten Stoffe zu ganz denselben Schlussfolgerungen, welche aus meinen Arbeiten hervorgegangen sind.

---

1 Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XI. Jahrg., pag. 441.

Über α- und β-Naphtochinolin.

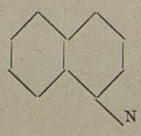
Von **Zd. H. Skraup** und **A. Cobenzl.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

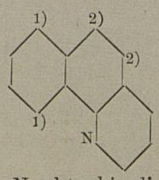
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1883.)

Vor längerer Zeit hat der Eine[1] von uns unter dem Namen α-Naphtochinolin eine Base der Chinolinreihe beschrieben, welche entsteht, wenn α-Naphtylamin, α-Nitronaphtalin, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt werden und die Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ besitzt, daher vom Anthracen oder Phenanthren in derselben Weise abgeleitet werden kann, wie Chinolin vom Naphtalin, Pyridin vom Benzol, d. i. durch den Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom.

Die Constitution des α-Naphtochinolins ist schon in Folge seiner Entstehung zweifellos die unten angeführte, also ähnlich der des Phenanthrens. Die Untersuchung seiner Oxydationsproducte hatte nun insofern grosses Interesse, als das α-Naphtochinolin einmal als Naphtalinderivat sich verhalten, also bei der Oxydation eine Chinolindicarbonsäure liefern könnte, analog der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin, das anderemal aber seine phenanthrenartige Structur sich Geltung verschaffen und aus demselben dann durch blosse Sauerstoffaddition eine Dicarbonsäure entstehen konnte, die mit der Diphensäure zu vergleichen wäre. Der erste Process verläuft, wenn in untenstehender Formel des Naphtochinolins die mit 1), der zweite, wenn die mit 2) bezeichneten C-Atome Carboxylgruppen liefern.



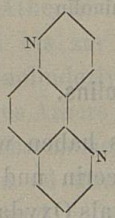
α-Naphtylamin



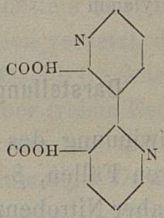
α-Naphtochinolin

[1] Monatshefte, II, 139.

Die letztere Möglichkeit war von vornherein besonders ins Aug' zu nehmen, da der Eine von uns in ähnlichem Falle, d. i. beim Phenanthrolin[1] aus *m*-Diphenylamin, das als Phenanthren mit zweimaligem Ersatz von CH durch N anzusehen ist, thatsächlich einen glatten Übergang in eine der Diphensäure analoge Verbindung, die Dipyridyldicarbonsäure beobachtet hat.



Phenanthrolin



Dipyridyldicarbonsäure

Doch war auch der erste Process nicht ganz unmöglich, da das Phenanthrolin ja nur einen, das α-Naphtochinolin aber zwei Benzolringe besitzt, also zweierlei bei der Oxydation relativ leicht angreifbare Atomgruppen.

Um unserer Arbeit einen allgemeineren Charakter zu geben, versuchten wir aus dem β-Naphtylamin eine dem α-Naphtochinolin isomere Base darzustellen, was in der That gelang und ist auch die Oxydation dieser neuen Chinolinbase vorgenommen worden, um die Constitution des zweiten, des β-Naphtochinolins womöglich festzustellen.

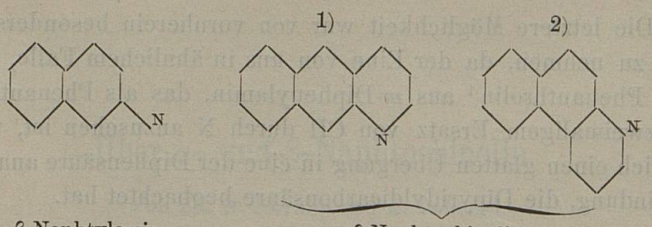
Die Bildung einer Chinolinbase aus dem β-Naphtylamin vermittelst der Glycerinreaction kann nämlich in zweifacher Art vor sich gehen, es ist im vorhinein ebenso gut die Entstehung eines in der Anordnung der C-Atome dem Anthracen ähnlichen Körpers zu erwarten, wie die eines phenanthrenartigen.

In Wirklichkeit bildet sich ein Körper der zweiten Formel, wie seine Untersuchung zweifellos nachwies. S. S. 3.

Die Structur der beiden Naphtochinoline liess ferner hoffen, durch Abbau derselben zu Pyridincarbonsäuren von bekannter Stellung zu kommen und die wichtige Frage über Constitution der Monocarbonsäuren des Pyridins endgültig zu beantworten. Wir wollen uns hierüber erst weiter unten äussern.

---

[1] Monatshefte, III, 570.



β Naphtylamin β Naphtochinolin

Darstellung des β-Naphtochinolins.

Zur Gewinnung des β-Naphtochinolins haben wir, wie in vielen anderen Fällen, β-Naphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure, dann aber Nitrobenzol verwendet, das als Oxydationsmittel ebenso dienen sollte, wie sonst die dem Amin correspondirende Nitroverbindung. Diese Abänderung war aus präparativen Gründen geboten und bot die Möglichkeit, zu prüfen, ob auch hier neben der Chinolinbase, herrührend aus dem Amin, dem erwarteten Naphtochinolin, eine zweite aus dem Nitrokörper entstehe, also Chinolin. Dass das Nitrobenzol bei der Chinolin-Glycerinreaction in vielen Fällen Verwendung finden kann, war, nebenbei bemerkt, schon lange festgestellt, bevor H. la Coste darüber Mittheilung gemacht hat.

Es sei gleich an dieser Stelle hervorgehoben, dass wir im Reactionsproduct vergeblich Chinolin zu fassen suchten, der Übergang vom Nitrokörper in das Chinolinderivat also nicht immer stattfindet.[1]

Folgende Vorschrift können wir als verlässlich empfehlen. 28 Grm. β-Naphtylamin, 13 Grm. Nitrobenzol, 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. englische Schwefelsäure werden vor dem Rückflusskühler im Ölbad erhitzt, wobei die anfangs breiige Masse flüssig und braunschwarz gefärbt wird. Bei etwa 150° tritt eine lebhafte Reaction ein, während welcher der Kolben aus dem Bade gehoben wird, schliesslich erwärmt man auf 150—160°, im Ganzen fünf

[1] Aus Nitrobenzol entsteht Chinolin, wenn es gleichzeitig mit *m*-Amidobenzoesäure oder *p*-Phenylendiamin in die Glycerinreaction eingeht. Ebenso liefert *o*-Nitrophenol mit Anilin gemengt erheblich *o*-Oxychinolin.

Stunden, nach welcher Zeit das Nitrobenzol fast vollständig verschwunden ist.

Dem Kolbeninhalt setzt man das dreifache Volumen Wasser, dann eine concentrirte Lösung von 20 Grm. Ätzkali zu, filtrirt von den ausfallenden theerigen Massen ab und gewinnt aus dem lichtbräunlichen Filtrate das Naphtochinolin am besten derart, dass man es mit Äther überschichtet, unter Schütteln und guter Kühlung mit Ätzkali bis zur alkalischen Reaction versetzt, das im Äther gelöste Chinolinderivat sodann mit Pottasche trocknet und, nach Verjagen des Äthers am Wasserbade, über freiem Feuer destillirt. Über der Thermometergrenze destillirt ein fast farbloses, leicht erstarrendes Öl über, das durch nochmalige Destillation, am leichtesten und vollständigsten aber durch Überführung in das in Alkohol schwer lösliche Sulfat ganz rein erhalten wird.

Das β-Naphtochinolin ist, frisch dargestellt, nahezu farblos, kleinstrahlig krystallinisch, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich, leicht in verdünnten Säuren, sehr schwierig in Wasser löslich. Aus der kochend bereiteten wässerigen Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine glänzende Schüppchen von schneeweisser Farbe. Sehr bald wird es aber röthlich oder gelblich bis lichtgelbbraun gefärbt, mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig, in der Kälte riecht es fast gar nicht, in der Wärme intensiv doch nicht unangenehm, dem α-Naphtochinolin äusserst ähnlich. Es schmilzt bei 90° uncorr. und erstarrt leicht wieder krystallinisch. Ganz reine Substanz ist nahezu unzersetzt destillirbar. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun, allmälig fallen braune eisenhydroxydähnliche Flocken aus, Eisenvitriol verändert nicht, Silbernitrat bewirkt eine gallertartige, beim Schütteln krystallinisch werdende Füllung, die in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich ist. Kupferacetat färbt olivengrün, bei weiterem Zusatz smaragdgrün, endlich wird die Flüssigkeit trübe und es fallen hübsche grüne Kryställchen, anscheinend Prismen aus.

0·2533 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei der Elementaranalyse 0·8083 Grm. CO_2 und 0·1184 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9N$	Gefunden
C .....87·15	87·02
H ..... 5·03	5·19.

Zur weiteren Charakterisirung der neuen Base haben wir einige Salze derselben dargestellt.

Salzsäureverbindung. Aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten Lösung der Base in Alkohol krystallisiren lange spröde Nadeln von weisser Farbe, mit schwachem Stich ins Gelbe. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, nicht aber zerfliesslich, sehr schwer in Alkohol löslich. Im Röhrchen erhitzt, sublimiren und destilliren sie unter schwacher Salzsäureentwicklung, das Sublimat ist in Wasser vollständig löslich.[1] Die Krystalle enthalten Wasser, das beim Trocknen bei 100° entweicht, wobei aber auch schon geringe Zersetzung und Verflüchtigung der Trockensubstanz wahrzunehmen ist. Auf die Bestimmung des Krystallwassers wurde desshalb verzichtet.

1) 0.6352 Grm. lufttrocken analysirt gaben 0.3570 Grm. AgCl.
2) 0.4251 „ „ „ „ 0.2480 „ „ „

	Berechnet für $C_{13}H_9N.HCl+2H_2O$	Gefunden 1.	2.
ClH.....	14.11	13.91	13.85 Proc.

Das Platindoppelsalz ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser nicht, in Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0.2518 Grm. verloren bis 110° getrocknet 0.0052 Grm. und hinterliessen 0 0632 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cl_6Pt+H_2O$	Gefunden
H_2O.....	2.29	2.07
Pt	24.84	25.09.

Das Chromat ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz wässeriger Chromsäurelösung zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure ausfällt. In vollkommen reinem Zustande kann es, ohne Veränderung zu erleiden, mit Wasser

[1] Darnach löst sich das in Wasser nicht lösliche β-Naphtochinolin in den Lösungen seiner Salze klar auf, wie dies bei ähnlichen Basen schon oft beobachtet worden ist.

gekocht werden, war jedoch die Base verunreinigt, zersetzt es sich beim Kochen, ja schon bei Darstellungen in der Wärme. Die kochend gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten ölig, ein Theil der gelösten Substanz fällt als erstarrendes Harz aus, ein anderer setzt sich später in hellgelben kurzen Prismen an.

Zur Analyse kam luftrockene Substanz.

1) 0·2034 Grm. gaben 0·0533 Grm. Cr_2O_3
2) 0·3615 „ „ 0·0958 „ „ „

	Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden 1.	2.
Cr	18·34	18·04	18·24

Pikrinsäureverbindung. In der üblichen Weise dargestellt, ist sie ein lichtgelber krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol und Benzol selbst in der Hitze schwer löslich ist, beim Erkalten in feinen Prismen ausfällt, die unter vorhergehender Dunklerfärbung bei 251—252 uncorr. schmelzen.

Jodmethylverbindung. Die in der 12fachen Menge Äther gelöste Base, mit etwas überschüssigem Jodmethyl versetzt (das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge), scheidet nach und nach feine, grüngelbe Nadeln ab, deren Menge nach drei Tagen sich nicht mehr vermehrt, trotzdem ein grosser Theil des Naphtochinolins noch unverändert ist. Um anhaftende Base zu entfernen, werden die Nadeln wiederholt aus Wasser krystallisirt und dann von lichtgelber Farbe erhalten. Sie schmelzen unter Braunfärbung bei 200—205°, enthalten Krystallwasser, das bei 100° unter Dunkelfärbung entweicht und fluoresziren in Lösung schwach blau.

0·2500 Grm. verloren 0·0259 Grm. H_2O.
0·2234 „ Trockensubstanz gaben 0·1650 Grm. Ag J.

	Berechnet für $C_{13}H_9N,CH_3J+2H_2O$	Gefunden
H_2O	10·09	10·36

	Berechnet für $C_{13}H_9N,CH_3J$	Gefunden
J	39·56 Proc.	39·91.

Oxydation des β-Naphtochinolins.

Die kochende Lösung des β-Naphtochinolins in verdünnter Schwefelsäure wird nach Zusatz einer nicht zu kleinen Menge von Chromsäure allmälig oxydirt, die weiter zugesetzte Chromsäure dann ziemlich rasch verbraucht. Die Oxydation geht aber sehr wenig glatt vor sich, da ein Theil der Base unverändert bleibt, ein anderer total verbrennt und nur ein kleiner Rest in das unten beschriebene Oxydationsproduct verwandelt wird. In einem Versuche kamen pro Mol. Base 90 zur Wirkung, trotzdem war die Hälfte jener wiederzugewinnen.

Versuche, ein intermediäres Oxydationsproduct zu gewinnen, blieben ganz resultatlos, selbst als genau die Verhältnisse eingehalten wurden, unter denen, wie weiter unten beschrieben ist, aus α-Naphtochinolin sehr glatt ein chinonartiger Körper entsteht.

Ziemlich glatt dagegen wird das β-Naphtochinolin von Kaliumpermanganat oxydirt, vorausgesetzt, dass dieses in verdünnter Lösung und bei mittlerer Temperatur einwirkt und geht es dann ohne nachweisbare Nebenproducte in eine gut krystallisirte Dicarbonsäure über, deren Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_4$ ist, die also durch blosse Aufnahme von 4O entstanden ist.

Die besten Ausbeuten resultirten, als auf je 5 Grm. Base in etwa 700 Grm. Wasser vertheilt, bei etwa 40—50° nach und nach eine kaltgesättigte Lösung von 12 Grm. $KMnO_4$ in Wirkung kam. Die Vertheilung der Base ist am bequemsten durch Schmelzen unter Wasser, Abkühlen und Schütteln zu bewerkstelligen. Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht ziemlich rasch vor sich, in der Regel wird sie schon bei Zusatz des letzten Antheiles sehr auffällig langsam, immer aber wenn allenfalls noch 10—20 CC. überschüssiger Permanganatlösung zugegossen werden.

Die vom Manganniederschlag durch Decantation, wiederholtes Auskochen und endlich durch Pressen getrennte Lösung des Oxydationsproductes riecht trotzdem noch stark nach unveränderter Base, die beim Concentriren dann ausfällt, aber so nur in Spuren wiedergewonnen wird. Die Abscheidung der Säure haben wir in verschiedener Weise versucht, immer aber erst dann, nachdem die organischen Kalisalze nach Neutralisation mit Schwefelsäure durch Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt waren.

Wir können dabei die Bemerkung nicht unterlassen, dass es häufig nicht nur überflüssig, sondern auch direct nachtheilig ist, in ähnlichen Fällen zur Trockene zu dampfen und dann die Salzmasse mit Alkohol zu extrahiren und dass die Trennung vollständiger und leichter geschieht, wenn aus der concentrirten Lösung das Kaliumsulfat durch Zusatz von etwas mehr als dem gleichen Quantum Alkohol ausgefällt wird, da ja doch viele Kalisalze und fast alle der Säuren in der Pyridin- und Chinolinreihe in absolutem Alkohol äusserst schwer, dagegen in verdünntem ziemlich leicht löslich sind, anderseits Kaliumsulfat in verdünntem Alkohol so gut wie nicht gelöst bleibt.

Die durch Destillation vom Alkohol befreite Lösung des Kalisalzes gibt mit Silber und Bleisalzen Niederschläge, die mit SH_2 zerlegt, die entstandene Säure liefern; da die Metallsalze in Wasser merklich löslich sind, ist diese Methode aber nicht vortheilhaft. Kupfer kann man zur Ausfällung aus weiter unten stehendem Grunde schon gar nicht verwenden, es ist daher am einfachsten, das Kalisalz vorsichtig mit Salzsäure zu versetzen, worauf die schwerlösliche Säure in wenig gefärbten Krystallkörnern ausfällt. Die Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft, mit Alkohol die Salzsäureverbindung der Säure ausgezogen, die dann mit Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Durch blosses Umkrystallisiren der Säure aus Wasser wird sie selbst unter Zufügung von Thierkohle schwierig weiss erhalten. Direct weisse Säure entsteht, wenn die verdünnte alkoholische Lösung des rohen Kalisalzes durch Eindampfen bis zum Syrup und Vermischen mit Alkohol zur Krystallisation gebracht und die mit Alkohol gewaschenen Krystalle des gereinigten Salzes zerlegt werden. Diese mit Verlust verbundene Reinigung ist aber weniger bequem, als wenn man die rohe Säure in ihre in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Salzsäureverbindung überführt, dieselbe durch einmaliges Umkrystallisiren reinigt und sie dann mit Wasser zerlegt.

Einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen feinkörnigen Säure aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle liefert sie dann absolut rein.

Die Ausbeute an mit Salzsäure direct ausgefällter Säure betrug in einem Falle aus 65 Grm. Base 58 Grm. Säure, d. i. über

60 Procent der theoretisch möglichen Menge. Als zuvor reines Kalisalz dargestellt und dieses mit Salzsäure zersetzt wurde, betrug die Ausbeute nicht ganz 50 Procent.

Die Säure wollen wir β-Phenylpyridindicarbonsäure nennen, um einerseits ihre Constitution auszudrücken, wie sie bei weiterer Untersuchung erkannt wurde, anderseits aber auch die Entstehung aus dem β-Naphtochinolin.

Sie ist in reinem Zustande absolut farblos, in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem löslich, ähnlich auch in Alkohol. Aus Wasser erhält man sie in farblosen, zackigen, unregelmässigen Krystallen, die häufig weiss und undurchsichtig sind, aus Alkohol krystallisirt sie in kurzen wasserklaren, besser gestalteten Prismen.

Äther, Benzol lösen äusserst schwierig. Die wässerige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Eisenvitriol orangeroth gefärbt, von Eisenchlorid gelblichweissflockig gefällt; der Niederschlag ist im Überschusse des Fällungsmittels und in Soda löslich, aus letzterer Lösung fallen später braune Flocken. Kupferacetat bringt sehr vorsichtig zugesetzt einen anfangs beim Schütteln wieder verschwindenden bläulichen Niederschlag hervor, der endlich bleibend wird, sich dann rothviolett färbt, in geringem Überschusse von Kupferacetat, besonders aber in der Wärme sich sehr leicht zur prächtig azurblauen Flüssigkeit löst. Aus dieser fallen dann mitunter nach mehreren Tagen lichtgrüne Krystallwärzchen aus. Silbernitrat gibt gleichfalls erst im Überschusse zugesetzt einen weissen krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Bromwasser scheidet nach kurzer Zeit lichtgelbe Krystalle aus; eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn feste Säure mit Brom am Wasserbade erwärmt wird. Es hinterbleibt dabei eine gelbe krystallinische Masse, die am Wasserbad erwärmt, nur schwach nach Brom riecht, dieses aber auch bei längerem Trocknen grösstentheils festhält. In kochendem Wasser löst sie sich unter Entwicklung von Bromdampf farblos auf, beim Erkalten krystallisirt unveränderte Säure. Ebenso erfolglos wie dieser Bromirungsversuch war der, die Nitrogruppe einzuführen; auch aus der Lösung in rauchender Salpetersäure gewinnt man die Säure vollständig unverändert wieder. In beiden Fällen erhält man Säure von grosser Reinheit, so dass das Verhalten gegen Salpetersäure

und Brom bei Reindarstellung der Säure mit grossem Vortheil zu benützen ist.

Die β-Phenylpyridindicarbonsäure schmilzt im Capillarrohr bei 207 uncorr, am Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Aufschäumen, verbreitet aromatisch nicht nach Pyridin riechende Dämpfe und hinterlässt sehr wenig Kohle. Sie schmeckt schwach und unangenehm sauer. Ihr Verhalten beim Erhitzen wird weiter unten noch besprochen werden.

Um ihre Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, lösten wir 1 Grm. Säure als neutrales Ammonsalz in 50 CC. Wasser auf. Diese Lösung reagirt wie folgt mit:

Chlorcalcium: Erst nach langem Stehen feine federartig verzweigte Nadeln.
Chlorbaryum: Nach noch längerer Zeit weisse kurze Prismen.
Eisenvitriol: Dunkelorangerothe Färbung, bald darauf braune Trübung.
Eisenchlorid: Gelblichen Niederschlag.
Nickelsulfat: Lichtblaue Färbung. Bei weiterem Zusatz grünlichblaue Fällung die beim Kochen gelöst, nach dem Erkalten in chromchloridähnlichen Schüppchen wieder abgeschieden wird.
Kobaltnitrat: Färbt anfangs lichtgelb, dann rosa.
Silbernitrat: Gelblichweisse Fällung, beim Kochen krystallinisch werdend.
Bleizucker: Ebenso.
Kupferacetat: Reagirt genau so wie mit freier Säure.
Quecksilberchlorid: Weisser flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen anfangs löst, dann aber während dem Kochen krystallinisch ausfällt.
Quecksilberoxydulnitrat: Reagirt wie Blei- und Silbersalze.

Sämmtliche Niederschläge werden erst bleibend, wenn eine gewisse Menge des Fällungsmittels zugesetzt worden ist.

0·2444 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0·5716 Grm. CO_2 und 0·0858 Grm. H_2O.

0·5014 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 23·5 CC. N bei 753 Mm. und 20·5° C.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4$	Gefunden
C	64·19	63·78
H	3·70	3·90
N	5·76	5·27.

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht.

0·2717 Grm. verloren 0·0170 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4+H_2O$	Gefunden
H_2O	6·89	6·25.

Salze der β-Phenylpyridindicarbonsäure.

Neutrales Kaliumsalz. $C_{13}H_7K_2N_2O_4 + 3H_2O$. Die mit Ätzkali neutralisirte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die mit Alkohol übergossen aber bald in ein krystallinisches weisses Pulver zerfällt, das unter dem Mikroskop Blättchen zu erkennen gibt und durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge leicht zu befreien ist, da es zwar in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber fast nicht löslich ist. Das Salz enthält Krystallwasser, das über 300 erst vollständig entweicht und kann bis 360 erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

0·2497 Grm. bis 300° getrocknet, verloren 0·0364 Grm. H_2O und gaben 0·1157 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	14·47	14·58
K	20·96	20·80.

Saures Kaliumsalz. $C_{13}H_8KN_2O_4 + 2H_2O$. Dasselbe wird ganz so wie das Neutralsalz in mikroskopischen Blättchen erhalten, die sich auch in der Löslichkeit von jenem nicht unterscheiden. Es enthält Krystallwasser, das grösstentheils bei 120°, vollständig aber erst bei 170° entweicht.

0·2270 Grm. gaben bis 170° erhitzt 0·0260 Grm. H_2O und lieferten dann 0·0610 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	11·36	11·45
K	12·35	12·06.

Neutrales Calciumsalz. $C_{13}H_7CaNO_4 + 3H_2O$. Das Calciumsalz bleibt trotz seiner relativen Schwerlöslichkeit lange in Lösung und kann desshalb auch durch Neutralisation der in kochendem Wasser suspendirten Säure mit Calciumcarbonat oder Kalkmilch dargestellt werden; bei starkem Concentriren fällt es

dann in glänzenden Prismen aus, die, einmal gebildet, sich auch in kochendem Wasser schwer lösen. Mitunter dampft seine Lösung glasig ein und krystallisirt es dann bei ruhigem Stehen erst allmälig, rasch aber beim Verreiben mit schon fertigen Krystallen.

Das Krystallwasser entweicht erst bei 240° vollständig.

0·2112 Grm. verloren bei 240° 0·0334 Grm. H_2O und gaben 0·0853 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_4$	Gefunden
Ca	14·24	14·11
$3H_2O$	16·12	15·81.

Das neutrale Baryumsalz, $C_{13}H_7BaNO_4 + 4^1/_2H_2O$, wird so erhalten, wie für das Calciumsalz beschrieben ist, krystallisirt in langgestreckten mikroskopischen Täfelchen und löst sich beim Kochen mit Wasser unschwer wieder auf.

0·3352 Grm. gaben 0·3864 Grm. CO_2, 0·1041 Grm. H_2O und 0·1434 Grm. $BaCO_3$.

0·2333 Grm. bis 250° getrocknet, verloren 0·0399 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_7BaNO_4 + 4^1/_2H_2O$	Gefunden
C	33·99	34·04
H	3·48	3·45
Ba	29·63	29·75
$4^1/_2H_2O$	17·64	17·10.

Silbersalz. Die heisse wässerige Lösung der Säure mit soviel Silbernitrat vermischt, als sich für Bildung des Neutralsalzes berechnet, lässt beim Erkalten kleine dicke Blättchen fallen, die in Wasser schwer löslich und nach ihrer Zusammensetzung weder Neutral- noch saures Salz, sondern ein übersaures Salz der Zusammensetzung $C_{13}H_8AgNO_4 + C_{13}H_9NO_4$ sind, für welche die Analyse, mit Ausnahme des zu hoch gefundenen C-Gehaltes gut stimmt.

0·2586 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·5081 Grm. CO_2, 0·0711 Grm. H_2O und 0·0470 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden
C	52·61	53.59
H	2.87	3.05
Ag	18·21	28·17.

Kupfersalze. Setzt man zur Lösung des neutralen Ammonsalzes unter sehr gelindem Erwärmen vorsichtig Kupferacetat zu, so dass kein Überschuss verbraucht wird, was daran zu erkennen ist, dass die obenstehende Flüssigkeit dann kaum gefärbt ist, erhält man einen lichtgrünen, krystallinisch werdenden Niederschlag, der seine Farbe weder bei weiterem Stehen, noch beim Trocknen verändert. In Wasser ist er gar nicht, in Kupferacetat dagegen leicht, und zwar mit blauer Farbe löslich.

0·2818 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·4166 Grm. CO_2, 0·0987 Grm. H_2O und 0·0606 Grm. CuO.

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen überein, die für ein Neutralsalz mit 4 Mal H_2O sich berechnen:

	Berechnet für $C_{13}H_7CuNO_4+4H_2O$	Gefunden
C	41·46	40·32
H	3·99	3·89
Cu	16·82	17·17.

Ein anderes Kupfersalz von schön lichtviolleter Farbe und das zweifellos identisch ist mit dem gleich gefärbten, welches aus dem Ammonsalz mit schon etwas überschüssigem Kupferacetat entsteht, kann man durch vorsichtiges Eintragen von feingeschlämmten Kupferoxyd in kochende Säurelösung erhalten; die Darstellung desselben ist oft spielend leicht, manchmal ballt sich das Salz so zusammen, dass auch ein grosser Säureüberschuss das Kupferoxyd nicht ganz löst.

Die zwar nicht scharfstimmenden Analysendaten lassen doch keinen Zweifel, dass eine Verbindung von 1 Molekül Neutralsalz mit 1 Molekül saurem Salz vorliegt.

0·2906 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·5366 Grm. CO_2, 0·0866 Grm. H_2O und 0·0512 Grm. CuO.

	Berechnet für $C_{13}H_7CuNO_4+(C_{13}H_9NO_4)_2Cu$	Gefunden
C	54·67	55·06
H	2·69	3·31
Cu	14·71	14·06.

Die β-Phenylpyridindicarbonsäure gibt auch Salze, in denen sie die Rolle der Base spielt; das Chlorhydrat und Chloroplatinat sind ausführlicher untersucht worden.

Die Salzsäureverbindung $C_{13}H_9NO_4,HCl$ krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung der Säure in mässig verdünnter Salzsäure beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern, die in Salzsäure sehr schwer, in wenig Wasser leicht und unverändert löslich sind, dann wieder in hübschen wasserklaren Prismen auskrystallisiren, in viel Wasser gelöst aber allmälig die freie Carbonsäure abscheiden. Absoluter Alkohol löst sie ziemlich schwierig, sie krystallisirt wasserfrei.

0·2674 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·1369 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4,HCl$	Gefunden
HCl	13·05	13·02.

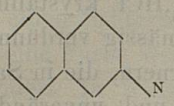
Das Platindoppelsalz bildet sich beim Stehen der vermischten Lösung von Chlorhydrat und Platinchlorid im Exsiccator als gelbes krystallinisches Pulver, das merklich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist, auch ziemlich leicht in Alkohol. Aus der heissen wässerigen Lösung fällt es beim Erkalten als gelbes Öl aus, das erst nach langem Stehen in Krystalle übergeht.

0·2646 Grm. verloren bei 105° 0·0122 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0546 Grm. Pt.

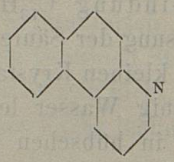
	Berechnet für $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt+2^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	4·78	3·61
Pt	20·72	20·64.

Die glatte Überführung des β-Naphtochinolins in eine Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_9NO_4$ spricht entschieden dafür, dass die Constitution des ersteren eine phenanthrenartige und die β-Phenylpyridindicarbonsäure als eine Diphensäure der Pyridinreihe aufzufassen ist.

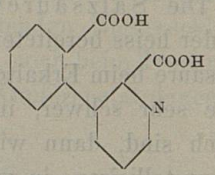
Der Zusammenhang von β-Naphtylamin, β-Naphtochinolin und β-Phenylpyridindicarbonsäure wird durch nachstehende Formeln ausgedrückt:



β-Naphtylamin



β-Naphtochinolin



β-Phenylpyridindicarbonsäure

die Entstehung der Säure durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{13}H_9N}_{\beta\text{-Naphtochinolin}} + O_4 = C_{13}H_9NO_4.$$

β-Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Bei vorsichtigem Erhitzen der eben beschriebenen Dicarbonsäure in einem Proberohre destillirt unter Kohlensäureentwickelung ein gelbes Öl in den kälteren Rohrtheil über, das bald fest glasig wird und erst nach langem Stehen krystallisirt, rasch aber wenn es in weichem Zustand mit einem Glasstab gerieben wird. Kohle scheidet sich dabei fast gar nicht ab. In Alkohol löst sich das Öl mit gelber Farbe leicht auf, die sauer reagirende Lösung scheidet beim Erkalten weiche weisse Nadeln einer Monocarbonsäure des Phenylpyridins ab, die wir folgendermassen in grösserer Menge ernielten.

8·31 Grm. wasserfreier Dicarbonsäure wurden in einem Ölbade allmälig erhitzt. Bei 180° verflüssigte sich der Kolbeninhalt, und es begann die Entwickelung von Kohlensäure, die gegen 185° lebhafter wurde und nach etwa einer Stunde bei derselben Temperatur aufhörte. Die entweichende Kohlensäure passirte ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat, die Gewichtszunahme der Kalilauge betrug 1·42 Grm., der Gewichtsverlust der Dicarbonsäure war 1·57 Grm.

Für den Verlust von 1 Molekül CO_2 berechnen sich dagegen 1·50 Grm. Wasser bildete sich nur in sehr kleinen Mengen, im

oberen Kolbentheil setzten sich Nadeln an, die mit dem geschmolzenen Kolbeninhalt aber identisch sind. Nicht in Kalilauge lösliche Gase waren nicht zu bemerken. Die geschmolzene Masse war braun gefärbt, enthielt aber nur wenige kohlige Flocken, wie beim Lösen zu sehen war. Der Verlauf der Reaction ist also sehr glatt.

Beim Kochen der erstarrten Masse mit viel Wasser geht bis auf wenige Flocken alles in Lösung.

Die wässerige Lösung scheidet beim Concentriren zunächst ein ockergelbes krystallinisches Pulver, ein Gemenge von der Monocarbonsäure mit einem harzigen Körper, dann weisse Krystalle der fast reinen Säure in langen spröden Prismen ab. Dieselben werden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten.

Die β-Phenylpyridinmonocarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in weichen weissen Krystallfäden, aus Wasser in spröden Nadeln, mitunter auch in grossen kurzen Prismen, die einmal auch aus verdünnt alkoholischer Lösung unreiner Substanz anschossen. Kaltes Wasser löst spärlich, weit mehr heisses, am reichlichsten Alkohol. Sie schmilzt bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit, ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht, von Eisenchlorid bräunlich gelb gefärbt, die letztere Lösung trübt sich beim Kochen. Der lichtblaue Niederschlag durch Kupfercetat löst sich anfänglich beim Schütteln wieder, wird bald nach seiner vollständigen Ausfällung schwer krystallinisch und schön licht röthlich violett gefärbt. Die durch Silbernitrat endlich entstehende Fällung wird in der Hitze theils harzig, theils gelöst, beim Erkalten dann wieder abgeschieden und ist ziemlich lichtempfindlich.

Die Säure enthält kein Krystallwasser; sie ist vollständig unzersetzt destillirbar, erstarrt glasig, wird aber beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch, die wässerige Lösung lässt auf Bromzusatz gelbe krystallinische Flocken fallen, die beim Kochen, besonders wenn etwas Alkohol zugesetzt wird, unter Bromverlust sich wieder lösen, dabei färbt sich die Flüssigkeit etwas grünlich.

Die Analyse bestättigte die in Folge der Entstehung wahrscheinliche Formel.

1) 0·2273 Grm. gaben 0·6006 Grm. CO_2 und 0·0912 Grm. H_2O.
2) 0·2268 „ „ 0·6021 „ „ „ 0·0917 „ „

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_2$	Gefunden 1)	2)
C	72·36	72·06	72·40
H	4·52	4·46	4·49.

Das Calciumsalz kann vermittelst Calciumcarbonat bereitet werden, da es auch in kaltem Wasser leicht, noch reichlicher in heissem löslich ist. Aus der stark concentrirten Lösung schiesst es in seidenglänzenden feinen langen Nadeln an. Sein Krystallwasser entweicht schon bei 130°, erst bei 250° beginnt es sich schwach zu bräunen.

0·1846 Grm. lufttrockene Substanz verloren bis 130° 0·0134 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0516 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{12}H_8NO_4)_2Ca+2H_2O$	Gefunden
H_2O	7·62	7·26
Ca	8·47	8·22.

Kupfersalz. Diese schöne Verbindung ist oben schon beschrieben worden. Es ist in Wasser nicht löslich und anscheinend krystallwasserhältig, bei 170° noch vollständig, auch in der Farbe, unverändert.

0·2023 Grm. bei 100° getrocknet, hinterliessen 0·0354 Grm. DuO.

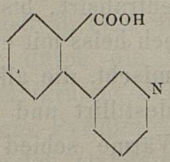
	Berechnet für $(C_{12}H_8NO_4)_2Cu$	Gefunden
Cu	13·72	13·95

0·2078 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0055 Grm. H_2O = = 2·64 Proc.

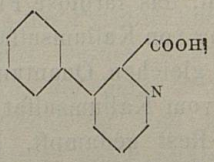
½ Molekul Krystallwasser verlangt 1·92, 1 Molekul Wasser 3·77 Procent Gewichtsverlust.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen der β-Phenylpyridindicarbonsäure lieferte stets neue Krystallisationen der beschriebenen Säure, so dass eine zweite Monocarbonsäure in nachweisbaren Mengen nicht entstanden ist.

Nachdem von den zwei Carboxylgruppen der β-Phenylpyridindicarbonsäure eine an Phenyl, die andere am Pyridinrest gebunden ist, könnten aus jener aber zwei verschiedene Monocarbonsäuren entstehen, von denen eine phenylirte Pyridinmonocarbonsäure, die andere eine Pyridylbenzoësäure wäre.



Pyridylbenzoesäure.



Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Ob die von uns erhaltene Säure die eine oder die andere Constitution besitzt, konnte möglicherweise durch Oxydation derselben ermittelt werden, da bei Zerstörung des Phenylrestes eine phenylirte Pyridinmonocarbonsäure in eine zweibasische Säure, die Chinolinsäure $C_7H_5NO_4$, eine Pyridylbenzoësäure aber in eine Monocarbonsäure des Pyridins übergehen sollte.

Oxydation der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Salpetersäure greift die Monocarbonsäure auch bei längerem Kochen kaum an. 2 Grm. mit etwa 80 Grm. Salpetersäure in einer Retorte durch etwa 4 Stunden gekocht hinterliessen nach dem Abdestilliren und Eindampfen die unveränderte Säure von untadelhafter Weisse, so dass auf diese Art gefärbte Substanz leicht und ohne Verlust gereinigt werden kann.

Auch Kochen mit Königswasser verändert die Säure fast gar nicht. Die aus der Salpetersäurelösung rückgewonnene Substanz innerhalb sechs Stunden mit 600 Grm. eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Salz- und Salpetersäure zweimal auf einen kleinen Rest abdestillirt, eingedampft und mit Natriumacetat versetzt lieferte 1·6 Grm. unveränderte Säure.

Besser greift sehr concentrirte Chromsäure an.

Die 1·6 Grm. Säure mit 10 Grm. Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser auf etwa 40 CC. gebracht, zum Kochen erhitzt und mit 7 Grm. CrO_3 (6·5 CrO_3 berechnen sich theoretisch) in etwa 20 CC. H_2O gelöst, versetzt, färbten sich bald braun. Die Oxydation währte etwa 8 Stunden und wurde jedesmal als durch

einige Zeit eine weitere Farbenveränderung nicht beobachtet werden konnte, die Flüssigkeit durch Abdestilliren concentrirt, so dass zum Schluss das Volumen etwa 25 CC. betrug. Die grüngelbe Flüssigkeit wurde mit SO_2 vollständig reducirt, mit möglichst wenig überschüssigem Kaliumcarbonat das Chrom ausgefällt, das farblose Filtrat genau neutralisirt, bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat eingeengt noch heiss mit etwas mehr als dem gleichen Quantum Alkohol vermischt, die alkoholische Lösung vom Kaliumsulfat abfiltrirt, abdestillirt und auf einen kleinen Rest gedampft. In gelinder Wärme schied sich bei allmäligem Zusatz von Kupferacetat anfangs ein pulveriges grünlichblaues Kupfersalz ab, dem sich später geringe Mengen eines gelbgrünen beimischten. Dasselbe mit SH_2 zersetzt gab ein farbloses Filtrat aus dem nach Concentration im Wasserbad kleine weisse Prismen anschossen, die in Löslichkeit in Wasser Form und Geruch mit der Nicotinsäure vollständig übereinstimmten bei 230—231 sich verflüssigten, nun ein blaugrünes Kupfersalz lieferten, das in Farbe und Form mit dem der Nicotinsäure ganz identisch ist und die in wenig Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid vermischt nach mehrtägigem Stehen grosse Tafeln einer Platindoppelverbindung abschieden, die mit der aus Nicotinsäure zum Verwechseln ähnlich ist.

Das Filtrat der ersten Krystallisation enthält gleichfalls noch Nicotinsäure, die den Schmelzpunkt 231 zeigte, für sich am Platinblech erhitzt, fast ohne Rückstand sich verflüchtigte und dabei nicht nach Pyridin roch, deren Kalisalz aber beim Erhitzen den Geruch deutlich zeigte.

Herr Dr. Brezina theilte freundlichst mit, dass er bei Messung unserer Platindoppelverbindung genau die Zahlen fand, welche das Nicotinsäuredoppelsalz sonst liefert. Die Analyse desselben zeigte gleichfalls dass Nicotinsäure vorlag.

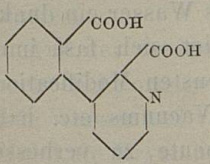
0·2388 Grm. Substanz verloren bei 100°[1] 0·0142 Grm. H_2O und hinterliess 0·0660 Grm. Pt.

---

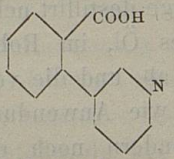
[1] Laiblin gibt an, dass das Platinsalz der Nicotinsäure erst gegen 110° das Wasser abgibt, was nicht ganz richtig, für die Picolinsäure aber giltig ist, ein Unterschied, auf den bisher nicht aufmerksam gemacht wurde.

Berechnet auf $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt .....29·72	29·38
$+2H_2O$..... 5·20	5·95.

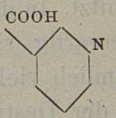
Die Monocarbonsäure geht bei der Oxydation also fast ohne Nebenproducte in eine Monocarbonsäure des Pyridins über, eine Zerfall der durch die Annahme erklärt werden kann, dass jene Carboxylgruppe der Dicarbonsäure, die beim Schmelzen entwich, vom Pyridinrest losgelöst worden ist, und bei der darauffolgenden Oxydation der Phenylrest unter totaler Zerstörung in eine Carboxylgruppe überging, die mit dem Pyridin verbunden blieb.



β-Phenylpyridindicarbons.



β-Phenylpyridinmonocarbonsäure.



Nicotinsäure.

Der Nicotinsäure käme darnach die Stellung 1, 3 zu, N gleich 1 gesetzt, so wie es der Eine von uns vor längerer Zeit,[1] gestützt auf das Verhalten der Pyridinpolycarbonsäuren bei der trockenen Destillation, und auf das verschiedene Verhalten der drei Monocarbonsäuren des Pyridins als sehr wahrscheinlich angenommen hatte.

Immerhin liesse sich dagegen der Einwand erheben, beim Schmelzen der Dicarbonsäure des Phenylpyridins entweicht die Carboxylgruppe vom Benzolring, die Monocarbonsäure enthält die COOH Gruppe am Pyridinrest, geht also bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure des Pyridins über, u. zw. in die Chinolinsäure deren COOH-Gruppen zweifellos die Stellung (N = 1) 2, 3 besitzen und diese wäre unter Abspaltung von CO_2 in eine Monocarbonsäure umgewandelt worden, deren Stellung ebenso gut 1, 2 wie 1, 3 sein könnte. Dass diese Möglichkeit ausgeschlossen, und die obigen Betrachtungen über Constitution der Phenylpyridinmono-

[1] Monatshefte, I. 800.

carbonsäure und der Nicotinsäure richtig sind, wird später durch die Oxydation des Phenylpyridins bewiesen.

β-Phenylpyridin.

Wenn das Kalksalz der β-Phenylpyridindicarbonsäure mit Ätzkalk gemischt erhitzt wird, entsteht eine ölige Base, von der Zusammensetzung eines Phenylpyridins $C_{11}H_9N$, deren Darstellung wie folgt vorgenommen wurde.

Das mit der fünffachen Menge Ätzkalk sehr sorgfältig vermischte Kalksalz wird in schwer schmelzbaren Röhren, die vorne ausgezogen, rückwärts geschlossen sind und etwa nur zu einem Drittel angefüllt werden, möglichst rasch bis zur Rothgluth erhitzt. In die Vorlage destillirt nebst etwas Wasser ein dunkles theerartig riechendes Öl, im Rohr scheidet sich fast immer ziemlich viel Kohle ab, und die verschiedensten Modificationen in der Destillation, wie Anwendung des Vacuums etc. haben weder daran zu ändern noch die Ausbeute zu verbessern vermocht. Der Grund ist vermuthlich der, dass das Hauptproduct, das wir allerdings nur in geringer Menge fassen konnten, selbst schon bei höherer Temperatur unter beträchtlicher Kohlenabscheidung sich zersetzt.

Aus 30 Grm. Säure wurden so 8 Grm. des Öles erhalten, das zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, von einer geringen Menge widrig riechenden Pechs abfiltrirt, eingedampft und dann mit Ätzkali in Freiheit gesetzt, behufs leichteren Trocknens mit etwas Alkohol vermischt und mit Pottasche getrocknet wurde. In dem Masse als Pottasche das Wasser abschied, fielen kleine Mengen gelblichbrauner Krystalle aus, die auch noch entstanden, als am Wasserbad der Alkohol abdestillirte. Durch Filtration und Waschen mit Äther wurde die Flüssigkeit von denselben befreit. Bei Destillation über freiem Feuer ging zwischen 273—278 (die Hauptmasse bei 275) ein gelbes Öl über, die Destillation stockte dann vollständig, und im Kolben war etwa die Hälfte des früheren Öles als halbverkohlte Masse zurückgeblieben.

Salzsäure brachte einen grossen Theil derselben in Lösung, aber nur eine kleine Menge einer krystallisirten Substanz war

von den mit in Lösung gehenden Harzen durch wiederholtes Einengen und Wiederauflösen in Salzsäure, endlich Fällen mit Soda zu gewinnen, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit den früher beschriebenen braunen Krystallen identisch ist.

Das Öl nochmals getrocknet siedet dann unter 748·9 Mm. Druck bei 269—270 uncorr. ist frisch destillirt fast farblos, wird jedoch bei einigem Stehen bräunlich. Es ist schwerer wie Wasser, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Äther, und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, und riecht ähnlich dem Diphenylamin. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure krystallinisch gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht auf beim Erkalten schiessen weiche lichtgelbe Nadeln breiigdick an, die bei 161—163·5° uncorr. schmelzen.

Aus der verdünnt salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein in sehr licht orangegelben Nädelchen krystallisirtes Doppelsalz, das in Wasser und verdünnter Salzsäure fast nicht löslich ist und 3 Molekule Krystallwasser enthält, die bei 100° entweichen.

1) 0·2887 Grm. bei 100° getrocknet, verloren 0·0202 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0732 Grm. Pt.

2) 0·1890 Grm. Trockensubstanz einer anderen Darstellung hinterliessen 0·0513 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden 1)	2)
Pt.....27·08	27·26	27·14
$3H_2O$ .... 7·00	6·99	—

Die weiter oben beschriebenen bräunlichen Krystalle, die sich aus der alkoholischen Lösung des rohen Phenylpyridin's abschieden, konnten nur sehr unvollständig untersucht werden; sie lösen sich sehr schwierig in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

Die geringe Menge liess aber eine vollständige Reinigung nicht zu, so dass auch der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Wir würden nicht daran zweifeln, dass dieser krystallisirte Körper ein ketonartiger und das Isomere des weiter unten beschriebenen Diketon's des α-Phenylpyridins ist, mit dem er

auch den Diphenylaminartigen Geruch gemein hat, und sonst Ähnlichkeit zeigt, und dessen Entstehung bei Destillation des Kalksalzes der Phenylpyridindicarbonsäure auch leicht zu verstehen ist, wenn nicht der bemerkenswerthe Unterschied existiren würde, dass der flüchtig beschriebene Körper beim Erhitzen fast vollständig verkohlt, das unten erwähnte Keton aber vollständig destillirbar ist.

Oxydation des β-Phenylpyridins.

Die Art der Reactionen, die das Phenylpyridin aus dem Naphtylamin liefern, lässt wohl mit einiger Sicherheit den Schluss zu, dass bei Entstehung desselben oder der Zwischenproducte Umlagerungen nicht eintreten. Dies vorausgesetzt lässt sich das β-Phenylpyridin als jenes der theoretisch möglichen drei Phenylpyridine ansehen, in welchem der Phenylrest zum N-Atom des Pyridins in ähnlicher Art angeordnet ist, wie die Methylgruppe des m-Toluidins zur Amidogruppe d. i. in der Stellung 1, 3 den N gleich 1 gesetzt.

Durch Zerstörung des Phenylrestes vermittelst Oxydation konnte nun möglicherweise eine Monocarbonsäure des Pyridins entstehen, deren Carboxylgruppe zum N in derselben Weise also auch in der Stellung 1, 3 angeordnet sein musste und dann war die Constitution einer der drei bisher dargestellten und nach der üblichen Pyridinformel überhaupt möglichen Monocarbonsäuren des Pyridins mit Zugrundelegung der Pyridinformel endgiltig festgestellt.

Die Oxydation erfolgte mit Kaliumpermanganat, die Menge derselben ist nach den Gleichungen

$$C_{11}H_9N + O_{14} = C_6H_5NO_2 + 2H_2O + 5CO_2$$

und

$$2\ KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 \text{ und } O_3$$

berechnet worden. Einmal haben wir die in viel Wasser suspendirte, das andermal die in so viel sehr verdünnter Schwefelsäure gelöste Base oxydirt, als zur Neutralisation des K nothwendig ist. In beiden Fällen, besonders aber im ersten, geht die Oxydation sehr schwer vor sich. Als Hauptproduct des ersten Oxy-

dationsversuch entstanden nicht unerhebliche Mengen von Benzoësäure, daneben nur Spuren einer Säure von gleichzeitig basischem Charakter. Während der Oxydation war Ammoniak- und Pyridingeruch zu bemerken, wahrscheinlich ist beim Kochen der alkalisch reagirenden Flüssigkeit der grösste Theil der entstandenen Monocarbonsäure in CO_2 und Pyridin zerfallen.

In der Oxydationsflüssigkeit des zweiten Versuches waren nur Spuren einer Benzoësäure ähnlichen Substanz nachzuweisen; vielleicht verflüchtigte sich die Benzoësäure grösstentheils beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit. Dagegen liess sich ein in verdünntem Alkohol lösliches Kalisalz erhalten, das mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag und dieser mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine Säure lieferte, die in Form, Ansehen, Löslichkeit und Geruch mit Nicotinsäure vollständig übereinstimmte, deren Platin- und Kupferverbindung makro- und mikroskopisch vollständig Präparaten aus Nicotinsäure[1] entsprach und endlich bei 228°, also wenig niederer als beim Schmelzpunkt der Nicotinsäure sich verflüssigte.

Die Nicotinsäure haben wir auch durch Oxydation der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure erhalten, der Eine von uns hat mit G. Vortmann Nicotinsäure auch aus einem Dipyridyl gewonnen, das, wie in einer anderen Mittheilung dargelegt wird, zweifellos ein symmetrisches Metaderivat ist, in welchem also in beiden Pyridinresten, die Substitution durch das zweite Pyridylradical in der Stellung 1, 3, (N=1) erfolgte, dies zusammengefasst, ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass die Nicotinsäure die Stellung 1, 3 thatsächlich besitzt.

Die Ausbeute an Nicotinsäure wird aus dem Phenylpyridin bei Oxydation durch Chromsäure gewiss weit besser sein, es fehlte uns an Material diesen Versuch auch auszuführen.

α-Naphtochinolin.

Der Eine von uns hat in seiner ersten Mittheilung über das α-Naphtochinolin hervorgehoben, dass die Ausbeute an demselben zu wünschen übrig lässt. Verschiedene Abänderungsversuche

---

[1] Dargestellt aus Chinolinsäure.

haben hieran nichts zu ändern vermocht. Wir verfuhren schliesslich derart, dass wir je 28 Grm. α-Naphtylamin, 13 Grm. Nitrobenzol (statt dem Nitronaphtalin), 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. Schwefelsäure im Ölbade erhitzten und nach der ersten Reaction bei 160° fünf Stunden beliessen. Auch hier war es vortheilhaft, durch partielles Fällen mit Kalilauge zuerst die entstandenen Harze abzuscheiden.

Die Trennung vom stets zum Theil unverändert bleibenden Naphtylamin erfolgt am einfachsten und vollständigsten in der Weise, dass man in das neutrale Sulfat verwandelt, das schwerlösliche Salz des Naphtylamins durch Lösen in Wasser grösstentheils abscheidet und zum Filtrat kochend so lange Kaliumbichromat zufliessen lässt, solange noch die Ausscheidung des bekannten blauen Oxydationsproductes des α-Naphtylamins erfolgt.

Die von demselben abfiltrirte gelbliche Lösung mit Ammoniak zersetzt, liefert ein in der Kälte leicht erstarrendes Öl, das nach einmaliger Destillation reines Naphtochinolin liefert.

Eine Anzahl von Salzen des Naphtochinolins hat der Eine von uns schon beschrieben, zur weiteren Charakterisirung haben wir noch einige andere dargestellt.

Chromat. Dasselbe ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, schwer dagegen in kaltem löslich und krystallisirt in langen, weichen, gelben Nadeln. Es enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, auf 100° erhitzt, erleidet es eine geringe Zersetzung, die durch Dunkelwerden und starken Geruch nach Base sich kundgibt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur riecht es deutlich nach freiem α-Naphtochinolin.

0·2055 Grm. verloren über H_2SO_4 0·0323 Grm. und hinterliessen 0·0462 Grm. Cr_2O_3.

	Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr	18·34	18·33
$6H_2O$	15·79	15·72.

Jodmethylverbindung. Der Eine von uns hat über dieselbe schon mitgetheilt, dass dieselbe schwieriger entsteht als bei anderen Chinolinderivaten und desshalb bei Darstellung derselben

meist ein grosser Theil des Naphtochinolins unverändert blieb, dessen Trennung im Kleinen wenigstens Schwierigkeiten machte.

Nach sechsstündigem Erhitzen des mit der $1^1/_2$ der theoretischen Menge Jodmethyl in Methylalkohol gelösten Naphtochinolins auf 100° erhält man jedoch eine klare Lösung, die beim freiwilligem Verdunsten bräunliche Krusten ansetzt, die wiederholt aus Wasser und endlich aus Alkohol krystallisirt, schwach gelbliche Nadeln liefern, die aber schon bei 100°, ja bei längerem Stehen dunkler gefärbt und etwas zersetzt werden. Das Krystallwasser der so erhaltenen Jodmethylverbindung entweicht nicht über Schwefelsäure, leicht aber bei 100°.

1) 0·2802 Grm. verloren bei 100° 0·0264 Grm. H_2O.
2) 0·4576 Grm. gaben 0·3047 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{13}H_9N.CH_3J+2H_2O$	Gefunden 1)	2)
H_2O	10·09	9·42	—
J	35·57	—	35·99.

Oxydation des Naphtochinolins.

Bei gemässigter Oxydation entsteht aus dem α-Naphtochinolin zunächst ein chinonartiger Körper, bei energischeren Reactionen ist dieser nicht mehr wahrnehmbar, sondern eine Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_9NO_4$.

In beiden Fällen sind nicht nur die Wahl des Oxydationsmittels, sondern auch andere Verhältnisse von grossem Einflusse.

Das Chinon des α-Naphtochinolins entsteht sehr glatt, wenn die Base in der dreissigfachen Menge Eisessig gelöst, dann die im zehnfachen Gewicht Eisessig gelöste Menge von Chromsäure, wie sie sich theoretisch berechnet, zugefügt und erhitzt wird, bis die Farbe rein grün geworden ist. Ein allmäliges Zufügen des Oxydationsmittels ist überflüssig, da auch beim Kochen die Oxydation erst dann beginnt, wenn fast alle Chromsäure eingetragen ist. Nach erfolgter Oxydation kocht man auf etwa ein Achtel ab und verdünnt mit Wasser. Alsbald fällt ein dunkelgelbes Öl aus, das bald erstarrt. Nach dem Trocknen löst man in Äther, wobei etwas Naphtochinolinchromat zurückbleibt und krystallisirt den

Rückstand der ätherischen Lösung aus Benzol und dann noch aus Alkohol um.

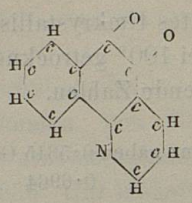
Die beim Erkalten der alkoholischen Lösungen ausfallenden dunkelorangegelb gefärbten Nadeln besitzen die Zusammensetzung eines Naphtochinolinchinons.

0·2065 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·5657 Gr. CO_2 und 0·0642 Gr. H_2O

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_2$	Gefunden
C	74·64	74·71
H	3·35	3·45.

Das α-Naphtochinolinchinon ist in Alkohol, in Benzol und Äther ziemlich leicht, schwierig in verdünntem Alkohol, nicht in Wasser löslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure löst es dagegen nur schwierig und die Lösung in wenig Eisessig scheidet auf Wasserzusatz das Chinon wieder ab. Es lässt sich, wenn auch unter Zersetzung destilliren und schmilzt unter Zersetzung und darum undeutlich bei 205 — 207 uncorr. Mit Kalilauge erwärmt, färbt es sich braun und löst sich endlich zu einer anfangs weinrothen, später bräunlichgelben Flüssigkeit. Concentrirte schweflige Säure verwandelt es in einen weissen Körper, der mit Eisenchlorid wieder dunkelgelb wird und wahrscheinlich das Hydrochinon des Naphtochinolins ist.

Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen undeutlichen Prismen aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln, aus Benzol in derben prismatischen Krystallen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn die kleine Menge als Chromat regenerirten Naphtochinolins in Abzug gebracht wird, während unter genau denselben günstigen Bedingungen ein Chinon des β-Naphtochinolins nicht zu erhalten war. Nachdem das Chinon des α-Naphtochinolins bei energischer Oxydation nicht, dafür aber die weiter unten als α-Phenylpiridindicarbonsäure beschriebene Säure entsteht, die durch blosse Sauerstoffaufnahme ohne Abspaltung von Kohlenstoff entsteht und deren Constitution zweifellos ähnlich der Diphensäure ist, ist es wahrscheinlich, dass das Chinon ein intermediäres Oxydationsproduct ist und demnach folgende Formel besitzt:



α-Phenylpyridindicarbonsäure.

Grössere Mengen Chromsäure, zumal in concentrirter Eisessig- oder verdünnter Schwefelsäurelösung, oxydiren das α-Naphtochinolin weit energischer, wie der Eine von uns schon bei vorläufigen Versuchen constatiren konnte. Versuche, mit Chromsäure glatte Reactionen auszuführen, misslangen aber hier ebenso, wie beim β-Naphtochinolin, da ein grosser Theil der Base schon verbrannt wird, wenn ein anderer noch ganz unverändert geblieben ist, wenn man Concentrationen anwendet, die ein halbwegs bequemes Arbeiten gestatten.

Mit befriedigenden Ausbeuten und ziemlich bequem lässt sich aber auch hier mit Kaliumpermanganat oxydiren und erhielten wir in Ausbeuten bis über 70 Procent der theoretischen ohne Nebenproducte eine Säure der Formel $C_{13}H_9NO_4$. Die Darstellung derselben konnte genau so vorgenommen werden, wie es für die β-Phenylpyridindicarbonsäure beschrieben ist, auch die Abscheidung aus dem schliesslich von Kaliumsulfat befreiten Kalisalz geschieht am einfachsten mit Salzsäure so, wie es für jene mitgetheilt ist, und können wir alles Dasjenige, was über die Möglichkeit, die Säure als Salz eines Schwermetalles auszufällen, im ersten Theil unserer Arbeit gesagt ist, auch hier als giltig erklären.

Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Säure kann entweder durch Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden, wobei meist die späteren Krystallisationen die reineren und weisseren sind oder auch dadurch, dass man zuerst in die Salzsäureverbindung überführt und diese dann durch viel Wasser zerlegt; haftet noch Salzsäure an, so kann eine noch chlorhältige Säure ausfallen, die sich in heissem Wasser auch wieder ziemlich leicht löst, dann aber meist schon ganz frei von Salzsäure abgeschieden wird.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren rein und ganz weiss erhaltene Säure verlor bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

1) 0·2247 Gr. Trockensubstanz gaben 0·5315 Gr. CO_2 und 0·0794 Gr. H_2O.
2) 0·2954 „ „ „ 0·6964 „ „ „ 0·1031 „ „

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4$	Gefunden 1)	2)
C.....	64·19	64·51	64·28
H.....	3·70	3·98	3·88.

Die Säure enthält gerade soviel C wie das α-Naphtochinolin, ist also ähnlich der β-Phenylpyridindicarbonsäure durch blosse Sauerstoffanlagerung gebildet worden und die Oxydation erfolgte auch hier wie beim Phenanthren. Die Überführung der Säure in das α-Phenylpyridin, wie sie später beschrieben wird, setzt ihre Constitution ausser Zweifel und wollen wir, um diese zu bezeichnen und zum Unterschiede der isomeren β-Säure aus β-Naphtochinolin den Namen α-Phenylpyridindicarbonsäure anwenden.

Die α-Phenylpyridindicarbonsäure ist in Wasser und Alkohol weit schwieriger, als die β-Säure löslich, Alkohol löst reichlicher als Wasser, beide Lösungsmittel in der Hitze viel besser als in der Kälte. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt sie in kreideweissen, auch unter dem Mikroskope undeutlichen Kryställchen. Angesäuertes Wasser löst weit leichter, wie reines, bei vorsichtigem Säurezusatz krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung die freie Säure fast vollständig aus, ist zu viel Säure zugesetzt worden, aber nicht mehr.

Die wässerige Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach röthlich, nicht aber durch Eisenvitriol, Kupferacetat färbt schön berlinerblau, Bromwasser schlägt gelbe krystallinische Flocken nieder, Silbernitrat fällt die wässerige Lösung nicht.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten beim Erhitzen. Anfangs schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer gelblichen aber sehr rasch durch grünblau in dunkelindigoblau übergehenden Flüssigkeit, es treten dunkelblaue Dämpfe auf, die sich am oberen Theil des Rohres condensiren, beim stärkeren Erhitzen bilden

sich dunkelviolette Dämpfe und ein grosser Theil der Säure ist kohlig zersetzt geworden.

In Folge dieses Verhaltens ist auch der Schmelzpunkt der Säure schwer zu bestimmen. Von 200 etwa lichtblau, dann grünlich und wieder schwarzblau, schmilzt sie undeutlich zwischen 230—235 uncorr., bei 236° tritt lebhaftes Schäumen ein.

Die erwähnte Reaction zeigen die Metallsalze der Säure nicht, dieselben geben erhitzt ein braunes Destillat, das krystallinisch wird und dem Diphenylamin sehr ähnlich riecht.

Aus der bei gelinder Wärme bereiteten Lösung in rauchender Salpetersäure fällt beim Stehen nichts aus, beim Abdampfen hinterbleiben grosse Prismen, die in Wasser leicht löslich, wahrscheinlich die Salpetersäureverbindung sind und mit Natriumacetat die unveränderte Säure abscheiden, wie Schmelzpunkt, Verhalten beim Erhitzen etc. zeigte. Dagegen kann man mit Brom ein Substitutionsproduct herstellen, das weiter unten beschrieben ist.

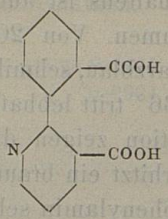
Zur Feststellung der Reactionen mit Metallsalzen diente auch hier wieder eine Lösung, die in 50 CC. 1 Grm. Säure, verwandelt in das neutrale Ammonsalz enthielt. Diese zeigte folgendes Verhalten mit:

Chlorcalcium } keine Niederschläge.
Chlorbaryum }
Eisenvitriol: Schwärzlichgelbe Färbung, beim Kochen Trübung.
Eisenchlorid: Bräunlichgelbe Flocken.
Nickelsulfat } keine Niederschläge.
Cobaltchlorid }
Silbernitrat: Feinflockige Fällung, die beim Kochen sich zum Theil löst.
Bleiacetat: Feinpulverig weiss.
Quecksilberchlorid: Gelblichweiss.
Quecksilberoxydulnitrat: Feinflockig weiss.
Kupferacetat: Schön azurblaue Flüssigkeit, auch bei vorsichtigstem Zusatz keine Fällung. Nach mehrtägigem Stehen bilden sich aber feine violettblaue Nädelchen, die beim Schütteln sich vermehren, so dass in kurzer Zeit die Flüssigkeit dickbreiig erstarrt.

Sämmtliche Niederschläge lösen sich anfangs beim Schütteln und werden erst bei fortgesetztem Zusatz des Fällungsmittels bleibend.

Die Zusammensetzung der aus dem α-Naphtochinolin entstehenden α-Säure, sowie ihr weiteres Verhalten machen es

zweifellos, dass ihre Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann



ihre Entstehung durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{13}H_9N + O_4}_{\alpha\text{-Naphtochinolin.}} = \underbrace{C_{13}H_9NO_4}_{\alpha\text{-Phenylpyridin-dicarbonsäure.}}$$

Salze der α-Phenylpyridindicarbonsäure.

Kalisalze. Das neutrale Kalisalz ist ein durchsichtiger Firniss, der durch Übergiessen mit Alkohol oder Ätheralkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das saure Kalisalz verhält sich kaum anders. Die im Exsiccator eingedampfte Lösung zeigt wohl allmählich Krystallisation, es gelang uns aber nicht, das Salz in analysirfähigem Zustand zu erhalten, da absoluter Alkohol gar nichts, wenig verdünnter alles löste und auf Zusatz von Wasser Spaltung in freie Säure und Neutralsalz eintrat. Wir haben diese Spaltung zuerst beim Eindampfen von Lösungen beobachtet, die in gewöhnlicher Art durch Vereinigung von 1 Molekul Neutralsalz mit 1 Molekul Säure bereitet waren und da die Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen war, dass in verdünnt wässriger Lösung die Umwandlung von Neutralsalz in saures Salz nicht erfolge, ein drittes Salz in der Weise dargestellt, dass wir zu der in Wasser gelösten Säure pro Molekül, 1 Molekül KOH zufügten. Beim Concentriren schied sich in diesem Falle nichts ab, bei Versuchen die eingedunstete halbkrystallinische Masse in analysirfähiger Form zu erhalten, trat die Abscheidung von Säure aber doch wieder ein.

Calciumsalz. $C_{13}H_7CaNO_4 + 2H_4O$. Die mit überschüssigem Calciumcarbonat neutralisirte Säurelösung dampft zu einem dicken

Syrup ein, der langsam kleine Kryställchen abscheidet, die abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und durch vorsichtiges Eindampfen wieder zur Krystallisation gebracht wurden. Das Salz krystallisirt in kleinen Täfelchen, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, die kochende bereitete wässerige Lösung lässt es beim Erkalten nicht, sondern immer erst nach dem Eindampfen wieder fallen. Es enthält 2 Molekül Krystallwasser, das erst bei 290° vollständig entweicht, kann aber bis 350° erhitzt werden, ohne sich irgend zu zersetzen.

0·2654 Grm. verloren bis 290° 0·0292 Grm. H_2O. und lieferten 0·1142 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_4CaNO_4$	Gefunden
Ca	14·23	14·22
$2H_2O$	11·35	11·00.

Kupfersalz. $C_{13}H_7CuNO_4+4H_2O$. Weiter oben ist schon der Schwierigkeit gedacht worden, das Kupfersalz vermittelst Kupferacetat darzustellen. Bequem bekommt man es krystallisirt beim Digeriren der wässrigen Säurelösung mit feingeschlemmtem Kupferoxyde am Wasserbad. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelblau und setzt schon beim Concentriren violette Krystalle ab, die beim Erkalten sich noch vermehren, einmal gebildet auch von kochendem Wasser nicht mehr gelöst werden.

Das Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser und wird bei 100° bis 105° vollständig wasserfrei.

0·3066 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·4639 Grm. CO_2, 0·1079 Grm. H_2O und 0·0653 Grm. CuO.

	Berechnet für $C_{13}H_7CuNO_4+4H_2O$	Gefunden
C	41·48	41·26
H	3 99	3·90
Cu	21·01	21·29.

0·1480 Grm. verloren beim Trocknen auf 105° 0·0282 Grm.

Berechnet	Gefunden
$4H_2O$ 19·15	19·05.

Silbersalz. $C_{13}H_7Ag_2NO_4 + 1^1/_2H_2O$ Die sehr verdünnte heisse Ammonsalzlösung gibt mit etwas überschüssigem Silbernitrat vermischt sofort einen krystallinischen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet wurde. Am Licht färbt er sich bald violettgrau, erhitzt zersetzt er sich sehr ruhig.

Lufttrocken enthält das Silbersalz $1^1/_2$ Molekül Wasser, die bei 100° entweichen, ohne dass das Salz sich zersetzt.

0·2671 Grm. verloren 0·0150 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1187 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_7Ag_2NO_4 + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
Ag	44·63	44·44
H_2O	5·58	5·62.

Von der Salzsäureverbindung war schon gelegentlich Reindarstellung der Säure die Rede. Sie ist in wenig Wasser unzersetzt löslich, und hinterbleibt beim Eindunsten der wenig überschüssige Salzsäure enthaltenden Auflösung in weissen Krystallkrusten.

Vor der Analyse wurde sie über Ätzkalk getrocknet.

0·2590 Grm. gaben 0·1343 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4.HCl$	Gefunden
HCl	13·07	13·01.

Platindoppelverbindung. $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Die verdünnt salzsaure Lösung der Säure mit Platinchlorid vermischt, scheidet die Doppelverbindung erst beim Concentriren über Schwefelsäure in Form schön orangegelber glänzender Blätter ab, die schon in kaltem Wasser leicht, noch leichter in heissem löslich sind und aus heiss gesättigter Lösung erst nach langem Stehen aber unverändert auskrystallisiren. Das Krystallwasser entweicht bei 100—110°.

0·2706 Grm. verloren beim Trocknen 0·0155 Grm. und hinterliessen 0·0561 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt + 3H_2O$	Gefunden
Pt	20·74	20·73
H_2O	5·74	5·73.

α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure.

Beim Übergiessen der feingepulverten Säure mit Brom beobachtet man lebhaftes Aufbrausen und es entsteht ein dicker rothbrauner Brei, der am Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft, eine gelbbraune glasige Masse hinterlässt, die nach Brom riecht, in Alkohol leicht löslich ist, nicht aber in Wasser. Suspendirt man sie in Wasser, so schmilzt sie beim Kochen zu einem lichtgelben Öl, das nach und nach unter Bromverlust sich zu einer schwach lichtgelblichen Flüssigkeit löst, besonders leicht nach Zusatz von etwas Alkohol.

Beim Erkalten fallen krystallinische Körner aus, die sich schon durch ihre lichtgelbliche Farbe und ihre besondere Schwerlöslichkeit von der ursprünglichen α-Säure unterscheiden. Die concentrirte Mutterlauge scheidet wieder dieselbe Substanz ab.

Die gebromte Säure krystallisirt wasserfrei, beim Erhitzen auf 100° färbt sie sich lichtschwefelgelb, sie ist in Wasser sehr schwer löslich, ziemlich gut u. zw. leichter als die bromfreie löst sie warmer Alkohol, aus dem sie dann beim Verdunsten in klaren Krystallkörnern anschiesst.

0·2579 Grm. Trockensubstanz mit Ätzkalk geglüht gaben 0·2432 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_7Br_2NO_4$	Gefunden
Br.....	39·90	40·13.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie unter vorgehender Gelb- und dann Braunfärbung bei 204—205° uncorr. zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, im Proberohr über freier Flamme erhitzt, verkohlt sie theilweise unter Aufschäumen, gleichzeitig destillirt ein gelbbraunes Öl, das leicht strahlig krystallinisch erstarrt.

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt zum Unterschied von der bromfreien Säure mit Fällungsmitteln augenblicklich Niederschläge. Das Kupfersalz ist hellgrün flockig, das Bleisalz weiss, feinpulverig, das Silbersalz weiss gelatinös und wird beim Kochen leicht krystallinisch. Das Nickelsalz ist weisslichgrün, das Kalksalz wird durch Fällung nicht augenblicklich erhalten, sondern krystallisirt erst nach dem Stehen in kleinen, gelblich-

weissen Wärzchen. Eisenvitriol färbt vorübergehend schwach gelb, die Flüssigkeit wird bald trüb, Eisenchlorid fällt gelblichrothe feine Flocken.

Verhalten der α-Phenylpyridindicarbonsäure beim Erhitzen.

5·46 Grm. Säure wurden in einen Kolben gefüllt, der mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit einem Kaliapparat in Verbindung stand, dann mit einem Ätzkalirohr um reine Luft durchsaugen zu können. Beim Erhitzen im Ölbade zeigte sich bis 210° keine Veränderung, bei 215° begann langsame Gasentwickelung, bei 230° wurde sie lebhafter, gleichzeitig bläute sich der Kolbeninhalt und im Kolbenhals schied sich reichlich Wasser ab. Schliesslich wurde bei 240—245° erhitzt, bei welcher Temperatur die Gasentwickelung nach $1^1/_2$ Stunden endlich einhielt. Das Gas wurde von der Kalilauge vollständig absorbirt, es konnten sich also nur CO_2 und Wasser gebildet haben, da auch irgend ein durch den Geruch auffindbarer flüchtiger Körper nicht zu beobachten war.

Der blauschwarze Kolbeninhalt gab an kochendes Wasser nicht das geringste ab. Von Lösungsmitteln löste Chloroform noch am besten, es wurde daher die wieder getrockene Substanz mit Chloroform so lange extrahirt als dieselbe sich noch dunkel blau färbte, wobei etwa die Hälfte ungelöst blieb, die Auszüge wurden sodann concentrirt, das zuerst ausgeschiedene abfiltrirt und die dunkelblaue Mutterlauge über Paraffin gestellt; die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle mussten, um von der Mutterlauge befreit zu werden, mit Alkohol angerührt, filtrirt und mit Alkohol gewaschen, dann aber möglichst rasch abgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, da die dunklen Krystalle in Alkohol zwar schwer löslich, aber mit diesem Lösungsmittel in Berührung sehr leicht zersetzlich sind, wobei die blaue Farbe in eine rothbraune übergeht.

Der dunkle Körper im Vacuum getrocknet gab bei der Analyse

0·2367 Grm. lieferten 0·6785 Grm. CO_2 und 0·853 Grm. H_2O. Gefunden 78·17 Proc. C, 4·00 Proc. H.

Zahlen, welche von denen, die sich für ein Diketon des Phenyl-

pyridyls berechnen würden, wenig abweichen; berechnet 79·55 C, 3·74 H.

Auch der Gewichtsverlust bei der Darstellung spricht für eine ketonartige Zusammensetzung:

Gefunden: Gesammtverlust (Wasser und Kohlensäure) 1·30 gr. = 16·2 Proc.

Kohlensäure 0·89 „ [1] = 17·1 „

Wasser 0·41 „ = 7·5 „

Die Gleichung

$$2C_{13}H_9NO_{11} = C_{24}H_{14}NO_2 + 3CO_2 + 2H_2O$$

verlangt

$$CO_2 = 18·1 \qquad H_2O = 7·4 \text{ Proc.}$$

Gewiss ist der Körper nicht das Keton selbst, sondern weit complicirter als dieses zusammengesetzt, und obige Daten können die Bildung nur annähernd veranschaulichen.

Wasser löst die Substanz nicht, Alkohol sehr schwer, Benzol besser, am reichlichsten Chloroform und Eisessig u. zw. mit schön dunkelblauer Farbe. Salzsäure und Kalilauge zersetzen in braunschwarze Harze, Salpetersäure löst orange, Schwefelsäure grün, beim gelinden Erwärmen geht die Farbe in gelbgrün und endlich in braungelb über. Beim Erhitzen im Röhrchen zeigt der Körper genau dieselben Erscheinungen wie die α-Phenylpyridindicarbonsäure, aus der er entstanden ist.

Die Untersuchung desselben wurde schon desshalb nicht weiter geführt, da er sich sehr leicht zersetzt, und unser Material ungenügend war. Am leichtesten tritt Zersetzung in alkoholischer Lösung ein, die bald gelbbraun wird, vorübergehend prächtige grüne Fluorescenz zeigt, die wieder verschwindet und beim Eintrocknen eine neutral reagirende braune Substanz hinterlässt. Wahrscheinlich ist letztere in kleinen Mengen dem analysirten Präparat beigemischt, das sich von den Krystallen, die in kleiner Menge zuerst aus Chloroform ausfielen, dadurch unterscheidet, dass es in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich ist, Beobachtungen, die wir aber erst nach Beendigung der Versuche machten.

---

[1] Der Kohlensäureverlust ist etwas zu gering gefunden worden; der Verbindungsschlauch des Kaliapparates riss, ohne dass es augenblicklich bemerkt worden wäre.

Destillation der α-Phenylpyridindicarbonsäure mit Ätzkalk.

Das mit etwa dem fünffachen Gewicht Ätzkalk gemischte Kalksalz zersetzt sich erst bei beginnender Rothgluth und liefert ein gelbes bis braunes Öl, in dem sich bald Krystalle abscheiden. Die Destillation geschah in schwer schmelzbaren Röhren im Vacuum. Die Vorlage war, um Verstopfung im schnabelförmigen Ende des Destillationsrohres zu verhüten, mit heissem Wasser umgeben und stand mit einem U-Rohr in Verbindung, das mit verdünnter Salzsäure benetzte Glasperlen enthielt, um den letzten Rest des Destillationsproductes zu verdichten. Ein zweites U-Rohr wurde anfangs benützt, später aber als unnöthig weggelassen. Unter den beschriebenen Umständen und wenn mit der Erhitzung ziemlich rasch vorgeschritten wird, bleibt der Ätzkalk fast ungefärbt, permanente Gase bilden sich nur in geringer Menge und die Vorlage enthält ausser Wasser nur das schon während der Destillation theilweise erstarrende Öl, das aus zwei Körpern besteht. Zur Trennung derselben löst man die halbfeste Masse in der Salzsäure des U-Rohres, das Öl löst sich leicht, die Krystalle bleiben grösstentheils zurück. Einen kleinen Theil derselben erhält man noch, wenn die salzsaure Lösung eingedampft und mit Wasser verdünnt wird, als krystallinischen Niederschlag. Das Filtrat von demselben scheidet, concentrirt und mit Ätzkali vermischt das Öl ab, das aber noch immer kleine Mengen der Krystalle enthält, die durch Destillation getrennt werden können, da sie viel höher sieden als die ölige Base.

Die Gesammtausbeute beträgt aus 10 Grm. Säure bis 5 Grm. wasserfreies Destillat, das beide Producte so ziemlich in gleicher Menge enthält, ob bei der Destillation die fünffache Menge oder weit weniger Ätzkalk zugesetzt war.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass das Öl, das α-Phenylpyridin $C_{11}H_9N$, der feste Körper ein Keton dieser Base ist, welche zwei Körper nach den unten stehenden Gleichungen entstanden sind.

α-Phenylpyridin-dicarbonsäure — α-Phenylpyridin

$$C_{11}H_7N\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = 2CO_2 + C_{11}H_9N$$

α-Phenylpyridin-dicarbonsäure α-Phenylpyridinketon

$$2C_{11}H_7N\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C_{11}H_7NCO + CO_2 + H_2O.$$

α-Phenylpyridin.

Das durch Ätzkali aus der salzsauren Lösung abgeschiedene phenylirte Pyridin destillirt, mit Pottasche vollständig getrocknet, fast vollständig zwischen 270—275°, im Fractionirkolben bleibt dann hauptsächlich eine kleine Menge des Ketons zurück, von dem etwas auch schon überdestillirt ist, nach mehrtägigem Stehen der Base aber so vollständig auskrystallisirt, dass das abgehobene Öl dann innerhalb zweier Grade siedet.

Der Siedepunkt des ketonfreien Öls liegt bei 749 MM. zwischen 268·5—270·5° uncorr. (Thermometer bei —5° in Korkmitte, Fadentemperatur 40°), ist also derselbe, wie der der isomeren β-Base.

Das α-Phenylpyridin ist frisch destillirt schwach gelb gefärbt, rein nimmt es erst nach mehrtägigem Stehen eine etwas bräunliche Farbe an, es ist schwerer wie Wasser, in Wasser nicht löslich, löslich in Alkohol und Äther. Es besitzt einen angenehmen, dem Diphenylamin sehr ähnlichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer, doch merklich, jedenfalls leichter flüchtig, wie das β-Phenylpyridin. In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, scheidet es hübsche gelbe Nädelchen ab, die zu Schuppen vereinigt, in Alkohol in der Kälte schwer, leicht jedoch in der Hitze löslich sind und im Capillarrohr erhitzt, bei 160° sintern und nicht sehr scharf zwischen 169—172° schmelzen.

Die Lösung in Salzsäure krystallisirt erst nach langem Stehen, und zwar in weichen langen Fäden, die in Wasser äusserst leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates scheidet mit Platinchlorid vermischt, hellorangegelbe feine Nädelchen ab, die in Wasser, verdünnter Salzsäure, sowie Alkohol und Äther so gut wie nicht löslich sind und Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0·2821 Grm. verloren 0·0134 Grm. H_2O und gaben dann 0·3604 Grm. CO_2, 0·0711 Grm. H_2O und 0·0736 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
C	36·66	36·20
H	2·82	2·93
Pt	27·09	27·38
$+2H_2O$	4·76	4·75.

α-Phenylpyridinketon. Die aus dem Rohdestillat erhaltenen Krystalle wurden zunächst durch einmalige Destillation gereinigt, dann, da der Schmelzpunkt nicht scharf war, wiederholt aus Alkohol krystallisirt und so in Form grosser unregelmässiger, weicher Blätter von hell schwefelgelber Farbe erhalten.

Das α-Phenylpyridinketon riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch stärker beim Erwärmen, gerade so wie das Phenylpyridin angenehm obstartig, ähnlich dem Diphenylamin. Es löst sich in Wasser in der Kälte sehr wenig, etwas besser in der Hitze, kochender Alkohol löst ziemlich reichlich und scheidet beim Erkalten fast Alles wieder ab. Kochende, sehr verdünnte Salzsäure löst, in der Kälte fällt aber das Diketon aus, ebenso hinterbleibt es beim Verdunsten seiner Lösung in concentrirterer Salzsäure. Es siedet um 315° uncorr. und vollständig unzersetzt, wenn es ganz rein ist, bei 100° verflüchtigt es sich in nur unwägbaren Mengen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 140—142° zu einer gelben, wieder erstarrenden Flüssigkeit. In Folge seiner Beständigkeit ist die Verbrennung derselben sehr schwierig, die Elementaranalysen mit CuO ergaben zu niedrige Werthe, die vorzügliche Kopfer'sche Methode liess aber auch hier nicht im Stiche.

0·2251 Grm. gaben 0·6270 Grm. CO_2 und 0·0734 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_7NO$	Gefunden
C	79·55	79·49
H	3·87	3·79.

Pikrinsäureverbindung. Die heisse alkoholische Lösung, mit Pikrinsäure versetzt, scheidet ein Prikat ab, dass bei raschem Erkalten feinpulverig, bei langsamer Bildung aber ein deutlich krystallinischer Niederschlag ist, bestehend aus mikroskopischen Täfelchen, die meist in Büscheln angeordnet sind. Es ist hellgelb gefärbt, in kaltem Alkohol schwer, leicht aber in heissem löslich.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert es von 160° angefangen und schmilzt nach starkem Erweichen sehr undeutlich zwischen 195—199° zur rothbraunen krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit.

Das Chromat bildet rothe Prismen, die aus verdünnter Schwefelsäure unverändert krystallisiren und ist beim Kochen sehr beständig.

Das Platindoppelsalz ist in Farbe und Löslichkeit vom Chloroplatinat des α-Phenylpyridins nicht zu unterscheiden, es bildet gleichfalls Prismen, die auch in der Form denen der α-Phenylpyridindoppelverbindung sehr ähneln, aber lufttrocken wasserfrei sind.

0·2747 Grm. bei 100° getrocknet gab 0·3766 Grm. CO_2, 0·0633 Grm. H_2O und 0·0697 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_7NO)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
C	37·30	37·39
H	2·08	2·56
Pt	25·26	25·37.

Das Keton ist auch gegen Oxydationsmittel sehr beständig; so war, als dasselbe mit so viel Chromsäure und Schwefelsäure in concentrirter Lösung gekocht wurde, als zur Bildung von Pyridindi- und Pyridinmonocarbonsäure nothwendig ist (0·63 Grm. Keton, 3·5 CC. H_2SO_4, 4 Grm. CrO_3, 30 Grm. H_2O), noch nach 18 Stunden etwa die Hälfte unverändert und als Chromat wieder auskrystallisirt, während die Oxydationsflüssigkeit charakterisirte Producte nicht enthielt (von Chinolinsäure, auf die speciell gesucht wurde, sind auch nicht Spuren gebildet worden), die andere Hälfte ist also total verbrannt.

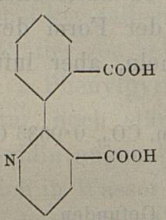
Die Bildung des Keton's findet nur ganz untergeordnet statt und man erhält fast ausschliesslich nur α-Phenylpyridin, wenn man derart für innige Mischung sorgt, dass die Säure in Natronlauge gelöst und mit der Lösung die zehnfache Menge Ätzkalk gelöscht wird. Das so erhaltene Phenylpyridin diente bei der unten beschriebenen Oxydation mit Chromsäure.

Oxydation des α-Phenylpyridins.

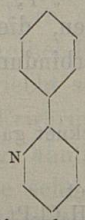
Die Constitution des α-Phenylpyridin's ist in demselben Masse sichergestellt, wie die des β-Phenylpyridins und seine

Oxydation konnte in derselben Weise Aufklärung verschaffen, welche von den drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren die Stellung N = 1, COOH = 2 besitze, wie es beim β-Phenylpyridin für die Säure der Stellung 1, 3 auseinandergesetzt ist.

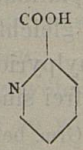
Die Constitution des α-Phenylpyridins, der Dicarbonsäure, aus der es erhalten wurde, und der Pyridincarbonsäure, in die es übergeht, wenn sein Phenylrest zur Carboxylgruppe oxydirt wird, zeigen nachstehende Formeln:



α-Phenylpyridindicarbonsäure.



α-Phenylpyridin.



α-Pyridinmonocarbonsäure.

Nachdem, wie aus früherem hervorgeht, die Nicotinsäure aus dem α-Phenylpyridin nicht entstehen kann, konnte dieses γ-Pyridinmonocarbonsäure oder Picolinsäure liefern und Betrachtungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit veröffentlicht hat, machten uns die Bildung der letztgenannten Säure sehr wahrscheinlich.

Hoogewerff und van Dorp [1] haben allerdings bemerkt dass die Annahme, die Picolinsäure hätte die Stellung 1, 2, nicht richtig sein könne, da dann für die γ-Pyridincarbonsäure nur die Stellung 1,4 übrig bleibt, dagegen aber der Umstand spreche, dass drei Dicarbonsäuren des Pyridins eine Carboxylgruppe in der Stellung der γ-Säure besitzen, da sie beim Schmelzen in die letztere übergehen, was auf Grund der üblichen Pyridinformel nicht erklärbar sei.

Wie der Eine von uns aber schon früher bemerkt hat, ist dieser einzige Einwand desshalb unsicher, da die dritte von den eben genannten Dicarbonsäuren des Pyridins, die von Böttinger dargestellte Pyridindicarbonsäure, [2] aller Wahrscheinlichkeit

---

[1] Ber. XIV, 646.

[2] Ber. XIV, 67.

nach nichts anderes, als unreine Cinchomeronsäure sein dürfte, also doch nur zwei die γ-Säure liefernde Dicarbonsäuren existiren, was mit der Stellung 1, 4 vollkommen vereinbarlich ist.

Bei den Oxydationsversuchen haben wir wo möglich Operationen vermieden, bei denen Picolinsäure sich hätte zersetzen oder verflüchtigen können, da die Picolinsäure sich nicht nur wie Ost fand und wir bestätigen können, beim Eindampfen verflüchtigt, sondern auch beim Kochen leicht in Pyridin und CO_2 zerlegt.

Die Oxydation des Phenylpyridins mit Kaliumpermanganat, wurde in Essigsäure-Lösung, sonst aber unter denselben Verhältnissen vorgenommen, wie die des β-Phenylpyridins; sie geht noch viel langsamer und bei der Aufarbeitung der Oxydationsflüssigkeit erhielten wir nur Spuren eines grünlichen Kupfersalzes, das zwar eine Säure von gleichzeitig basischem Charakter enthielt, nicht aber irgend eine Pyridincarbonsäure, neben dieser noch Spuren einer beim Schütteln mit Äther löslichen Säure, vielleicht Benzoësäure.

Der relativ günstige Verlauf der Oxydation der β-Phenylpyridincarbonsäure veranlasste die Oxydation mit Chromsäure doch zu versuchen, wenn auch der vorläufige Versuch mit dem Keton des α-Phenylpyridins resultatslos verlaufen war.

5 Grm. α-Phenylpyridin mit 45 Grm. H_2SO_4 in 100 CC. Wasser gelöst, wurden zum Kochen erhitzt und allmälig die Lösung von 30 Grm. Chromsäure zugefügt; nach kurzem Kochen trat CO_2-Entwicklung ein; es wurde das Kochen am Rückflusskühler fortgesetzt solange Chromsäure eingetragen wurde, dann von Zeit zu Zeit ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt, wieder vor dem Rückflusskühler gekocht, bis endlich die Flüssigkeit rein grün war. Diese, kochend anfangs mit Ätzkali, dann mit Pottasche bis zur ganz schwach alkalischen Reaction versetzt, schied neben dem Chromoxyd eine kleine Quantität von Krystallen ab, die offenbar das oben beschriebene Keton sind, das in der Base noch enthalten war und bei der Oxydation unangegriffen blieb. Das gelbliche Filtrat wurde concentrirt, genau neutralisirt, mit Alkohol das Kaliumsulfat gefällt, der Rückstand der alkolischen Lösung nochmals vermittelst Alkohol von einer kleinen Menge Kaliumsulfat befreit und so endlich ein in Wasser spielend leicht

lösliches Kalisalz erhalten, das, auf dem Platinblech erhitzt, intensiv nach Pyridin roch.

Vorsichtig mit Kupferacetat vermischt, färbte sich die gelbe Lösung desselben dunkelblaugrün und schied allmälig ein schweres, blaues Salz ab, dem sich später ein gelbliches beimischte. Das mit kaltem Wasser gewaschene Gemisch gibt an kochendes Wasser das blaue Salz leicht ab, während das gelbliche ungelöst bleibt. Aus dem tiefblauen Filtrate schiessen beim Erkalten violettblaue Prismen an, die mit SH_2 zersetzt, eine fast ungefärbte Lösung lieferten, aus der zuerst einige Stäubchen einer sehr schwer löslichen, dann aber ziemlich reichlich Nädelchen einer in Wasser äusserst leicht löslichen Säure anschossen. Die Letztere gibt, mit concentrirter Salzsäure übergossen, in Salzsäure schwer lösliche Prismen, mit Platinchlorid allmälig Krystalle von dunkel orangegelber Farbe; beide Verbindungen und ebenso auch das Kupfersalz sind von Präparaten, dargestellt aus Picolinsäure, herrührend aus Picolin, nicht zu unterscheiden.

Die Säure schmilzt bei 134—136°, während Weidel den Schmelzpunkt bei 134·5—136°, Ost den Schmelzpunkt 136° beobachtet haben.

Herr Dr. Brezina hat bei krystallographischer Messung der Platindoppelverbindung vollständige Übereinstimmung mit jener der Picolinsäure constatirt. Wir fühlen uns verpflichtet, demselben für seine werthvolle Unterstützung besten Dank zu sprechen.

Die Analyse des Doppelsalzes gab die erforderlichen Werthe:
0·2658 Grm. verloren zwischen 105—110° 0·0140 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0753 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$	Gefunden
H_2O	5·20	5·27
Pt	28·20	28·33.

Das Krystallwasser des Platinsalzes entweicht zum Unterschiede von dem der Nicotinsäure bei 100° nicht im geringsten, leicht aber zwischen 105—110°.

Alle diese Thatsachen lassen keinen Zweifel aufkommen, dass Picolinsäure vorliegt, die Picolinsäure also die Stellung 1, 2 besitzt. Nachdem wir nun auch nachgewiesen haben, dass der Nicotinsäure die Stellung 1, 3 zukommt, muss die dritte Mono-

carbonsäure des Pyridins, die γ-Säure, die Stellung 1, 4 haben, die Stellung der drei Säuren ist also wirklich derart, wie es früher als wahrscheinlich ausgesprochen worden ist.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften der drei Pyridinmonocarbonsäuren ist von ihrer Stellung bedingt und in sehr augenfälliger Weise.

Die Picolinsäure, deren Carboxylgruppe dem N benachbart ist, hat den niedrigsten Schmelzpunkt, die grösste Löslichkeit in Wasser, die geringste Beständigkeit beim Erhitzen, die γ-Pyridindicarbonsäure, deren Carboxylgruppe am entferntesten vom N ist, den höchsten Schmelzpunkt, (wahrscheinlich) die geringste Löslichkeit in Wasser, die grösste Beständigkeit beim Erhitzen, die Nicotinsäure, deren COOH in mittlerer Entfernung sich befindet, steht in all ihren Eigenschaften auch in der Mitte.

Die Consequenzen, die sich jetzt mit Sicherheit ziehen lassen, hat der Eine von uns früher schon genannt, sie sind im Allgemeinen so nahe liegend, dass ein weiteres Eingehen nicht nothwendig ist.

Es sei nur darauf verwiesen, dass unter Anderem die Constitution der im Pyridinkern substituirten Lepidine jetzt sehr leicht festgestellt werden kann, wenn aus denselben Picolindicarbonsäuren, aus diesen dann die Picoline dargestellt werden, die entweder als solche oder nach Überführung in die Carbonsäure über Stellung der Methylgruppe Aufschluss geben müssen.

Den Zusammenhang der Körper, die in vorstehender Abhandlung beschrieben sind, stellt folgende Tabelle dar:

α-Naphtylamin	$C_{10}H_9N$	β-Naphtylamin
α-Naphtochinolin	$C_{13}H_9N$	β-Naphtochinolin
α-Phenylpyridindicarbonsäure	$C_{13}H_9NO_4$	β-Phenylpyridindicarbonsäure
α-Phenylpyridin	$C_{11}H_9N$	β-Phenylpyridin
α-Pyridinmonocarbonsäure, identisch mit Picolinsäure	$C_6H_5NO_2$	β-Pyridinmonocarbonsäure, identisch mit Nicotinsäure.

Bildungsweise der isomeren Bibromcampher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1883.)

In unserer Abhandlung „Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher“ [1] haben wir gezeigt, dass man durch Einwirkung von Brom auf Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{14}Br_2O$ darstellen kann und dieselben mit α- und β-Bibromcampher bezeichnet. Wir konnten damals folgende Bedingungen für die Entstehung dieser Körper aufstellen:

a) α-Bibromcampher (Schmelzpunkt 61° C.) entsteht, wenn man Monobromcampher mit der der Gleichung

$$C_{10}H_{15}BrO+2Br=HBr+C_{10}H_{14}Br_2O$$

entsprechenden Brommenge in zugeschmolzenen Röhren auf 120° C. erhitzt. (30% Ausbeute.)

b) Wendet man jedoch einen Überschuss an Brom (die $1^1/_2$- oder 2fache Menge des obigen Verhältnisses) an, so bildet sich β-Bibromcampher vom Schmelzpunkt 115° C. (Ausbeute 20—40%.)

c) Wenn α-Bibromcampher mit Brom in geschlossenen Röhren auf 120—125° C. erhitzt wird, so erhält man ebenfalls β-Bibromcampher.

Nachdem unsere Abhandlung erschienen war, hat Swarts [2] über diesen Gegenstand ebenfalls Mittheilungen gemacht. Er bestätigt das Ergebniss unserer Untersuchung, wonach sich

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. W. Bd. 85, II. Abth. 596. Monatshefte f. Ch. 1882, 205.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. XV. 1623 u. 2135.

α-Bibromcampher in β-Bibromcampher überführen lässt, dadurch, dass er erstere Substanz durch Erhitzen mit einem Bromwasserstoff bildenden Gemische vom Bromphosphor und Phosphorsäure in die zweite umgewandelt hat.

Bezüglich der Entstehungsweise der beiden isomeren Bibromcampher weichen jedoch seine Angaben von den unserigen theilweise ab. Er behauptet, niemals α-Bibromcampher erhalten zu haben, wenn Monobromcampher mit der zur Bildung der Bibromverbindung nöthigen Menge Brom auf 100—120° C. erhitzt wird, das Product sei bei 114° C. schmelzender Bibromcampher. Auch die Temperatur soll unwesentlich sein, denn er bekam den gleichen Körper, wenn er Monobromcampher in geschlossenen Röhren mit der entsprechenden theoretischen Menge Brom, durch einige Tage auf 80° C. erhitzt oder zwei bis drei Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt hat. Er erhielt dagegen α-Bibromcampher, wenn Campher oder Monobromcampher in offenen Gefässen mit Brom erhitzt wurde und meint, dass die Fortschaffung des bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffes die Bildung von α-Bibromcampher wesentlich befördert.

Zur Aufklärung der Widersprüche in den von Swarts und von uns gemachten Angaben erschien es desshalb nothwendig, neue Versuche über die Einwirkung von Brom auf Monobromcampher, sowohl in offenen Gefässen als auch unter Druck anzustellen, um zunächst die Bedingungen der Entstehung der beiden Bibromcampher genauer zu ermitteln und anderseits rationelle Methoden zur Darstellung derselben vorschlagen zu können.

Zur Bereitung von α-Bibromcampher empfiehlt Swarts das in der Fabrik von Schuchardt[1] angewandte Verfahren: „1200 Grm. Campher werden mit 640 Grm. Brom und etwas Chloroform am Rückflusskühler erhitzt und nach Abgabe der Bromwasserstoffsäure nochmals 640 Grm. Brom zugegeben. Nach dem Abdestilliren der Bromwasserstoffsäure wird das erstarrende Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt."

[1] Swarts erwähnt in seiner Abhandlung, dass er seinerzeit von Schuchardt den bei 115° C. schmelzenden, in jüngster Zeit aber bei 57° C. schmelzenden Bibromcampher bezogen habe. In Folge einer Anfrage bezüglich der höher schmelzenden Verbindung, erhielten wir aber von derselben Firma immer nur niedrig schmelzenden α-Bibromcampher.

Wir haben nach diesen Angaben α-Bibromcampher darzustellen versucht, erhielten dabei aber Monobromcampher; thatsächlich genügt auch die im Ganzen angewandte Menge Brom nur, um Campher unter Abspaltung von HBr in Monobromcampher umzuwandeln.[1] Der so erhaltene Monobromcampher auf gleiche Weise nochmals mit den angegebenen Mengen Brom erhitzt, liefert dann allerdings eine gute Ausbeute an leicht zu reinigendem α-Bibromcampher. Dagegen bekamen wir dunkel gefärbte, schwer oder gar nicht krystallisationsfähige Producte, wenn Campher auf dieselbe Art mit der zur Bildung von $C_{10}H_{14}Br_2O$ nöthigen Menge Brom behandelt wurde.

Wenn Monobromcampher direct mit Brom in geschlossenen Röhren erhitzt wird, so kommen, wie mit den folgenden Versuchen gezeigt wird, die Mengen der beiden zu dieser Reaction angewandten Substanzen, im Verhältnisse zum Volumen der sie einschliessenden Röhren, wesentlich in Betracht. Zur vollständigen Übersicht der Resultate, haben wir in dieser Beziehung eine genauere Beschreibung des in unserer erwähnten Abhandlung angeführten ersten Versuches nachzutragen: 11 Grm. Monobromcampher wurden mit 8 Grm. Brom durch 6—8 Stunden auf 120° C. in ziemlich geräumigen Röhren erhitzt, wobei ein braun gefärbtes, syrupartiges Reactionsproduct entstand. Wenn dasselbe mit Alkohol versetzt wurde, so trat selbst nach langem Stehen keine Krystallisation ein; unterblieb der Zusatz von Alkohol, so schied sich allmälig eine krystallinische Substanz ab, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von 61° C. zeigte. Aus dem Inhalte von sechs Röhren konnten auf diese Weise 27 Grm. (30% Ausbeute) solcher Substanz erhalten werden, die durch die Analyse, die zusammen $C_{10}H_{14}Br_2O$ ergab, und sich mithin als α-Bibromcampher erwies.

Wir haben weiterhin nachstehende Versuche ausgeführt, bei welchen die Bedingungen folgendermassen abgeändert wurden:

---

[1] $\underbrace{C_{10}H_{16}O}+Br_2$

152 : 160=1200 : x; x=1263 Grm. Br.

I. Je 21·6 Grm. Monobromcampher und 15 Grm. Brom (2Br auf $C_{10}H_{15}BrO$) während 2 bis 3 Stunden in zwei Röhren (80 Ctm. lang)[1] erhitzt, lieferten ein dünnflüssiges Product, das mit Alkohol vermischt nur sehr langsam Krystalle absetzte, aus welchen 2·5 Grm. β-Bibromcampher gewonnen wurden. Den Rest bildete eine nicht krystallisirbare, zähe Masse.

II. Wird das Erhitzen während 9 Stunden fortgesetzt, so erhält man aus Monobromcampher unter den eben angeführten Bedingungen einen dicken Syrup, der mit Alkohol gemischt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver abschied, das 16 Grm. reinen β-Bibromcampher gab. Die von dem krystallinischen Product abgegossene alkoholische Lösung begann bei längerem Stehen an den Wänden des Gefässes weiche Krystallkrusten abzuscheiden, von denen mehrere Fractionen gesammelt und gereinigt wurden. Die erste derselben bildete glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 75 bis 76° C. und erwies sich als Monobromcampher. Die zweite Fraction war mehr körnig, Schmelzpunkt 66—67° C., davon gaben 0·1846 Grm. 0·1662 Grm. AgBr=38·31% Br. (für $C_{10}H_{15}BrO$ berechnet 34·63% Br). Die dritte Fraction war dunkel und von einem Öl durchzogen.

III. Werden je 21·6 Grm. Monobromcampher und 15 Grm. Brom in zwei kürzeren Röhren (50 Ctm.) durch 3 Stunden auf 110—120° erhitzt[2] und der Röhreninhalt dann wie früher mit Alkohol gemischt, so entsteht ziemlich rasch eine krystallinische Ausscheidung, aus welcher 12 Grm. reiner β-Bibromcampher gewonnen wurden. Die alkoholische Lösung lieferte noch weiterhin Krystalle, die nach dem Abpressen, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln vom Schmelzpunkte 72 bis 73° C. bildeten; 0·2539 Grm. gaben 0·2011 Grm. AgBr= 33·70% Br. Auch bei diesem Versuche blieb demnach ein Theil des angewandten Monobromcamphers unverändert.

IV. Zwei Röhren (80 Ctm. lang) mit der doppelten Beschickung (43 Grm. Monobromcampher und 30 Grm. Brom für

[1] Selbstverständlich beziehen sich die angegebenen Längen auf Röhren von gleichem Durchmesser (15—17 Mm.).

[2] Dabei empfiehlt es sich, nicht schon öfters zu solchem Zwecke gebrauchte, sondern neue Röhren anzuwenden, da die ersteren den grösseren Druck nicht immer aushalten.

eine Röhre) blos durch 3 Stunden auf 110 bis 120° C. erhitzt, lieferten 21 Grm. β-Bibromcampher.

V. Der vorhergehende Versuch wurde noch insofern abgeändert, dass auf 43 Grm. Monobromcampher ein Überschuss von Brom, 39 Grm. statt 30 Grm. angewandt und das Gemenge 6 Stunden erhitzt wurde. Der Inhalt von zwei Röhren lieferte unter diesen Umständen 40 Grm. β-Bibromcampher.

Nachdem die grösste Ausbeute von diesem Körper bei Einhaltung der eben erwähnten Versuchsbedingungen erzielt werden konnte, so haben wir danach 688 Grm. Monobromcampher mit 624 Grm. Brom (in 16 Röhren) behandelt und 320 Grm. reinen β-Bibromcampher erhalten. Die alkoholischen Laugen krystallisiren nur sehr langsam; erst nach längerer Zeit konnten daraus 75 Grm. Monobromcampher gewonnen werden. Es hinterblieben nun circa 500 Grm. einer rothgelben, dickflüssigen Masse, welche mithin eigentlich das Hauptproduct bildet. Ein Theil davon wurde zur Analyse in der Weise gereinigt, dass die ätherische Lösung mit wässerigem kohlensauren Natron geschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann filtrirt wurde. Der Äther ist zunächst durch Destillation und schliesslich durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig entfernt worden. Es blieb ein gelbliches, dickes Öl zurück, das beim Erhitzen, ohne zu destilliren, unter Entwicklung von Bromwasserstoff verkohlte. 0·2536 Grm. gaben 0·2855 AgBr = 47·90% Br. $C_{10}H_{15}BrO$ verlangt 34·63%, $C_{10}H_{14}Br_2O$ 51·61% Br.

Aus dem gefundenen Bromgehalt ist zu schliessen, dass in diesem Producte ein Gemenge von Monobrom- und Bibromcampher vorliegt, welches durch eine Beimengung am Krystallisiren verhindert wird. Monobromcampher konnte durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf abgeschieden werden. β-Bibromcampher dürfte kaum noch darin enthalten sein, da sich dieser Körper in kaltem Alkohol sehr schwer löst. α-Bibromcampher konnten wir zwar nicht isoliren, beim Destilliren des Syrupes mit Salpetersäure wurde jedoch ein Brom und Stickstoff enthaltendes Öl (Methanderivat) gebildet, welches, wie wir in der Folge zeigen werden, nur aus dem α-Bibromcampher erhalten werden kann. Wir schliessen daraus, dass neben β-Bibromcampher auch α-Bibromcampher entsteht.

Nachdem bei diesem letzten Versuche trotz Anwendung eines Überschusses an Brom noch Monobromcampher unverändert blieb, alles Brom aber zur Wirkung kam, so ist wohl anzunehmen, dass dasselbe auf einen Theil des Bromcamphers unter Abspaltung von Bromwasserstoff tiefergehend eingewirkt hat und der dadurch bewirkte höhere Druck die Entstehung von β-Bibromcampher begünstigte. Bezüglich der Ausbeute an dieser Substanz lassen sich die Resultate der angeführten fünf Versuche in folgender Tabelle zusammenfassen:

	Länge d. Röhre b. 15 bis 17 Mm. Durchmesser	Beschickung für eine Röhre		Erhitzt auf 110 bis 120° C. durch	Ausbeute	Procente der theoretischen Ausbeute
		Monobromcampher	Brom			
I	80 Ctm.	21·6 Grm.	15 Grm.	$2^1/_2$ h.	1·3 Grm.	4·
II	„ „	21·6 „	15 „	9 „	8·0 „	28·9
III	50 „	21·6 „	15 „	3 „	6·0 „	21·2
IV	80 „	43 „	30 „	3 „	10·5 „	19·1
V	„ „	43 „	39 „	6 „	20·0 „	36·1

Hieraus ist zu ersehen, dass β-Bibromcampher in grösserer Menge entsteht, wenn Monobromcampher und Brom durch längere Zeit und unter höherem Druck auf einander einwirken. Die Anwendung eines Überschusses an Brom bewirkt eine höhere Ausbeute und ist, abgesehen von dem dadurch bedingten höheren Druck schon desshalb empfehlenswerth, da sonst, wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, grosse Mengen von Monobromcampher unverändert bleiben.

Der höhere Druck kann bei der Reaction hervorgebracht werden, indem man sie in kürzeren, resp. engeren Röhren vor sich gehen lässt oder dieselben verhältnissmässig stärker beschickt.

Bei weniger lang fortgesetztem Erhitzen von Monobromcampher mit den theoretisch berechnenden Mengen Brom erhält man zwar ebenfalls β-Bibromcampher, die Ausbeute ist jedoch sehr ungünstig.

Wie dies in unserer ersten Abhandlung der Hauptsache nach angegeben wurde, ist es daher zweckmässig, den β-Bibromcampher folgendermassen darzustellen.

Man erhitzt Monobromcampher mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte der theoretisch berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren durch längere Zeit (6—10 Stunden) auf 110—120° C.; das Reactionsproduct wird mit Alkohol vermengt, wobei sich der β-Bibromcampher als schweres Pulver nahezu vollständig abscheidet. Nachdem derselbe von der Mutterlauge durch Absaugen befreit ist, kann er durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol leicht rein erhalten werden. Wir haben auf diese Weise mit günstigem Erfolge gegen 2 Kilo von diesem Körper dargestellt.

Der α-Bibromcampher dagegen bildet sich aus Monobromcampher mit den theoretisch berechneten Mengen Brom nur dann beim Erhitzen in geschlossenen Röhren, wenn das Volumen derselben im Verhältnisse zu dem bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffe so gross ist, dass der dabei entstehende Druck zur Bildung von β-Bibromcampher nicht hinreicht.

Zur Darstellung von grösseren Mengen α-Bibromcampher empfiehlt sich das bereits angeführte Verfahren, den Monobromcampher in einer Chloroformlösung mit den theoretisch berechneten Mengen Brom unter Rückflusskühlung zu erhitzen.

Über Reichenbach's Picamar.

Von **Gustav Niederist.**

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1883.)

Vor fünfzig Jahren hat Reichenbach,[1] in der Absicht, dem „Träger der Bitterkeit im Kreise der Empyreumata" nachzuspüren, aus dem Buchenholztheer ein Öl isolirt, welchem er, um an den bitteren Geschmack desselben einerseits, an seinen Ursprung anderseits zu erinnern, den Namen „Picamar" beilegte.

So erschöpfend Reichenbach die physikalischen Eigenschaften und die Reactionen dieser Substanz untersucht und beschrieben hat, so wenig konnte er über die Zusammensetzung derselben mittheilen.

Völkel[2], der sich später bemühte, das Picamar nach Reichenbach's Angaben wieder darzustellen, kam nicht zum Ziele und so ist in der That die Natur desselben unaufgeklärt geblieben.

Im Jahre 1878 sprach A. Graetzel[3] auf Grund der Untersuchungen Hofmanns[4] über „die Farbabkömmlinge der Pyrogallussäureäther" die Vermuthung aus, dass das unreine Picamar, aus welchem Reichenbach durch Oxydation Pittakall erhalten zu haben angibt, ein Gemenge von Pyrogallus säuredimethyläther und den Homologen desselben sei und in jüngster Zeit glaubte Pastrovich[5] in dem Propylpyro-

---

1 Schweigger-Seidel's Journal f. Chemie u. Phys. LXVII, 274 und LXVIII, 295 und 351.

2 Jahresbericht 6, 541.

3 Berl. Ber. 11, 2085.

4 Berl. Ber. 11, 1455.

5 Monatshefte f. Chemie IV, 182.

gallussäuremethyläther, welchen er aus den über 270° siedenden Fractionen des Buchenholztheeres — neben Propylpyrogallussäuredimethyläther und Blauöl — abgeschieden hatte, das Picamar Reichenbach's wiedergefunden zu haben.

In der Sammlung des hiesigen Universitäts-Laboratoriums wurde ein Originalpräparat Reichenbach's aufbewahrt;[1] Herr Prof. Lieben gestattete mir freundlichst, dasselbe zur Ausführung vorliegender Untersuchung zu verwenden, und so bin ich heute in der Lage, über das wirkliche Picamar Reichenbach's Einiges mittheilen zu können. Wie sich aus dem Folgenden ergibt, ist dasselbe nicht der Monomethyläther der Propylpyrogallussäure, sondern identisch mit jenem bei 285° siedenden Öl, welches Hofmann[2] aus den hochsiedenden Partien des Buchenholztheeres abgeschieden und als Dimethyläther der Propylpyrogallussäure erkannt hat.

Das Picamar, ein dickliches, schwach bräunlich gefärbtes Öl, zeigte alle von Reichenbach angegebenen Eigenschaften; es schmeckte „bitter, brennend und hierauf kühlend pfeffermünzartig", besass schwachen nicht unangenehmen theerartigen Geruch, wurde in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium sehr dickflüssig, beim Abkühlen mit Äther und fester Kohlensäure aber erstarrte es zu einer glasigen Masse. In Alkohol, Äther, Essigsäure leicht löslich, wurde es von Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Eine gesättigte wässerige Lösung benützte ich zur Ausführung einiger Reactionen, wobei ich Reichenbach's Angaben vollständig bestätigt fand. Kalkwasser und Barytwasser erzeugten sofort weisse Niederschläge, Silbernitrat- und Goldchloridlösungen wurden durch Picamarwasser alsbald reducirt, wobei sich die Flüssigkeit vorübergehend roth färbte; dieselbe Färbung trat auf Zusatz von

[1] Das wohlverschlossene Fläschchen, in welchem das Präparat verwahrt war, trug zwei Signaturen; auf der einen stand das Wort „Picamar", — wie ich mich durch Vergleichung mit einigen Manuscripten Reichenbach's überzeugen konnte — unzweifelhaft von dessen eigener Hand geschrieben. Die zweite Signatur zeigte in anderen Schriftzügen die Worte: „Original v. Reichenbach".

[2] Berl. Ber. VIII, 66 und XI, 329.

Salpetersäure ein, ging aber auch hier bald in Gelb über. Eisenchlorid färbte die wässerige Lösung des Picamars röthlich, die alkoholische Lösung blaugrün. Durch Barytwasser wurde die letztere rein weiss gefällt, so dass das Picamar völlig frei von „dem blaufärbenden Principe" zu sein schien; bei Gelegenheit der weiter unten zu beschreibenden Darstellung des Picamarkali's konnte ich dagegen doch eine schwach bläuliche Färbung der weingeistigen Lösung beobachten. Bei derselben Gelegenheit nahm ich auch eine andere Verunreinigung des Picamars wahr, die beim Kochen desselben mit Kalilauge in öligen Tröpfchen ungelöst blieb, deren Menge aber so gering war, dass an eine Abscheidung derselben nicht gedacht werden konnte.

Nach mehrstündigem Erhitzen des Picamars mit starker Salzsäure auf 130° entwichen aus dem geöffneten Rohre Ströme von Chlormethyl; der braune Röhreninhalt, durch Abdampfen von Salzsäure befreit, bildete einen sehr schwer zur Krystallisation zu bringenden Syrup, dessen wässerige Lösung durch Alkalien tiefbraun, durch Eisenchlorid und verdünnte Sodalösung schön blauviolett gefärbt wurde.

Das Picamar siedete unter gewöhnlichem Drucke bei 283—289° (corrig. für den herausragenden Quecksilberfaden); die ersten Tropfen des Destillates enthielten etwas Wasser. Bei der Destillation im Vacuum — unter 18^{mm} Druck, — ging dasselbe zwischen 153° und 158° über, ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen.

Sowohl die Analyse, als auch die Bestimmung des Gasvolumgewichtes lieferten Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ nahe entsprechen.

I. 0·1936 Grm. Substanz gaben 0·4814 Grm. Kohlensäure und 0·1437 Grm. Wasser.

II. 0·25075 Grm. Substanz gaben 0·6232 Grm. Kohlensäure und 0·1873 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$
C . . .	67,82	67,78	67,35
H . .	8,25	8,29	8,16

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach dem von Brühl[1] modificirten Hofmann'schen Verfahren im Anilindampf ausgeführt.

	I	II
Gewicht der Substanz	0,02095 Grm.	0,02045
Volum des Dampfes	171,44 CC.	171,91 CC.
Druck	18,299 Mm.	17,815 Mm.
Temperatur	181,50°	181,50°
Gefundene Dampfdichte auf		
Luft bezogen	6,532	6,525
Auf Wasserstoff bezogen	94,29	94,19

Für $C_{11}H_{16}O_3$ berechnete Dampfdichte (auf Luft bez.) = 6,78
„ $C_{11}H_{16}O_3$ berechnete Dampfdichte (auf H bez.) = 98,00

Picamarkalium.

Zur Darstellung des „Picamarkali's" habe ich — genau der Vorschrift Reichenbach's folgend — 5 Grm. Picamar mit 9 Cc. einer Lauge vom spec. Gewicht 1, 15, die im Cubikcentimeter 0,227 Grm. KOH enthielt, vermischt, so dass auf $2^1/_2$ Theile des ersteren 1 Theil Kalihydrat kam. Beim Kochen löste sich bis auf einige kleine Öltröpfchen Alles. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Menge zu einem aus feinen Nadeln bestehenden, lichtbraunen Krystallkuchen, der zuerst zwischen Leinwand, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst und hierauf aus heissem Weingeist vom spec. Gewichte 0,82 umkrystallisirt wurde. Dies gelang besonders gut durch rasches und starkes Abkühlen der warmen alkoholischen Lösung mittelst Eis und Kochsalz. Nach dreimaligem Umkrystallisiren erhielt ich so das Picamarkalium in rein weissen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, die auch nach mehrmonatlichem Liegen an der Luft sich kaum merklich braun färbten.

Mit Schwefelsäure abgeraucht, gaben 0,2821 Grm. Picamarkalium 0,1049 Grm. K_2SO_4 = 0,04702 Grm. K;

---

[1] Berl. Ber. IX, 1368.

in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet für[1] $C_{11}H_{15}O_3K$
K . .	16,67	16,67

Acetylpicamar.

Die Acetylirung des Picamars gelang leicht und vollständig durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die erkaltete Lösung wurde mit viel Wasser geschüttelt, worauf sich das Acetylproduct als fast weisse Krystallmasse abschied, welche, in Wasser unlöslich, aus warmem Alkohol in schönen, glänzenden Prismen krystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 86—87°. Die Übereinstimmung der Eigenschaften des Acetylpicamars mit denen der von Hofmann dargestellten Acetverbindung des Dimethyläthers der Propylpyrogallussäure ist also eine vollständige. Auch die Analyse führte zur entsprechenden Formel $C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_3$.

I. 0,2015 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0.4832 Grm. CO_2 und 0,1375 Grm. Wasser.

II. 0,2829 Grm. Substanz gaben 0,6777 Grm. CO_2 und 0,1923 Grm. Wasser.

---

[1] Die einzige quantitative Untersuchung, welche Reichenbach mit dem Picamar ausführte, stimmt hiemit freilich nur annähernd überein, schliesst dagegen die von Pastrovich unter der Voraussetzung, das Picamar sei der Monomethyläther des Propylpyrogallols, für das Picamarkalium gegebene Formel $C_{10}H_{12}K_2O_3$ völlig aus. Reichenbach sagt: „Picamarkalikrystalle, die alle Merkmale der Reinheit zeigten, gab ich in einen Platintiegel und glühte sie aus. Nachdem die entstandene Kohle verglüht war, blieb geschmolzenes weisses Kali zurück. 100 Theile Krystalle hinterliessen 32 Th. Kali. Wenn auch diese vorläufige Prüfung keine Ansprüche auf Genauigkeit machen kann, so weist sie doch das beiläufige Verhältniss der Bestandtheile in den Picamarkalikrystallen nach.“ — Der Rückstand, den Reichenbach erhielt, war natürlich nicht „Kali“, sondern Kaliumcarbonat; 100 Theilen $C_{11}H_{15}O_3K$ entsprechen 29,49 Theile K_2CO_3 100 Theilen $C_{10}H_{12}K_2O_3$ dagegen 53, 49 K_2CO_3.

In 100 Theilen:

	gefunden		berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{18}O_4$
C . . .	65,40	65,33	65,55
H . . .	7,58	7,55	7,56

Herr Dr. Brezina war so freundlich, die krystallografische Bestimmung des Acetylpicamars vorzunehmen und theilt mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem monoklin.

Elemente $a:b:c: = 0{\cdot}3949:1:0{\cdot}5476$; $\eta = 96° 29{\cdot}5'$
Formen a (100) m (110) e (011) p ($\bar{1}11$) Juxtapositionszwillinge nach {(100)}

Winkel		Rechnung	Messung
$a\,m$	(100)(110)	28° 33	27° 46
$a\,e$	(100)(011)	83° 57·5	83° 57·5
$a\,p$	(100)($\bar{1}11$)	119° 39	119° 39
$e\,e^I$	(011)(0$\bar{1}$1)	42° 51	42° 57

Optische Orientirung: Axenebene zur Symmetrieebene senkrecht.

$$(100)\,a\,\dot{c} = ((36° 15'))\,Na$$

Dibromacetylpicamar.

Beim Zusammenreiben von Acetylpicamar mit Brom entwichen reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Die Masse wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Broms in heissem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Stehen über Schwefelsäure das Dibromacetylpicamar in schönen, farblosen, sehr glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkte 101—102, 5.

0,5612 Grm. Substanz gaben 0,5296 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,22536 Grm. Brom.

In 100 Theilen:

	gefunden	berechnet für
		$C_{13}H_{16}Br_2O_4$
Br. . . .	40, 16	40, 32.

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, auch diese Krystalle zu messen und schreibt darüber:

Krystallsystem prismatisch
Elemente $a:b:c = 0{\cdot}9921:1:1{\cdot}9330$
Formen b (010) c (001) d (101) p (111)

Winkel		Rechnung	Messung
$c\,p$	(001)(111)	72° 6	71° 59
$p\,d$	(111)(101)	42° 5	42° 8
$p\,p'$	(111)($\bar{1}$11)	84° 59	85° 5

Optische Orientirung: Axenebene parallel (100), Bisectrix parallel Y, Schema (b a c).

Über die Einwirkung von Natrium auf Campher.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von J. Kachler und F. V. Spitzer.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1883.)

Die Producte der Einwirkung von Natrium auf Campher sind schon wiederholt untersucht worden; nach Baubigny entsteht hiebei ein Gemenge von Borneolnatrium und Campernatrium:

$$2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO.$$

Über die Natriumverbindung des Camphers selbst, liegen jedoch keine näheren Angaben vor.

Wir haben bereits in einer früheren Abhandlung darauf hingewiesen, dass nach der Menge des bei dieser Reaction entstehenden Borneols geschlossen werden muss, dass im Campher mehr als ein Atom Wasserstoff durch Natrium substituirt wird.

Um nun zunächst die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Natrium auf Campher gebildeten Natriumverbindungen kennen zu lernen, haben wir Natrium auf Campher in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen einwirken lassen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass auf eine Lösung des Camphers in absolutem Äther oder entsprechend gereinigten, niedrig siedenden Petroleumäther das Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Wir erhielten aber stets Natriumverbindungen, die bei der Analyse einen auffallend hohen Gehalt an Natrium und Sauerstoff zeigten. In Folge dessen haben wir bei den weiteren Versuchen nur ein sauerstofffreies Lösungsmittel angewandt und bei der Reaction den Zutritt der Luft möglichst ausgeschlossen. Es wurde Campher in Petroleumäther, der vorher über Natrium abdestillirt war, auf-

gelöst, durch den Apparat fortwährend ein trockener Wasserstoffstrom geleitet, Natrium zugefügt und dann zur möglichst vollständigen Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade durch mehrere Tage unter Rückflusskühlung erhitzt.

Das ausgeschiedene, etwas gefärbte Natriumsalz wurde abfiltrirt, mit Petroleumäther gewaschen und erst unter eine Glocke über Paraffin, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure gestellt und so getrocknet. Die Analyse desselben ergab wieder einen bedeutenden Gehalt an Sauerstoff.

Wird die Salzmasse mit Wasser behandelt, so löst sich dieselbe leicht auf, wobei etwas Campher (Borneol?) abgeschieden wird. Die davon abfiltrirte, stark alkalisch reagirende Lösung gibt beim Versetzen mit einer Säure einen reichlichen, wenig gefärbten, flockigen Niederschlag, der sich schliesslich zu einer gelblichen klebrigen Masse zusammenballt.

Aus diesem Producte konnten nun durch trockene Destillation oder fractionirte Krystallisation zwei verschiedene Substanzen isolirt werden:

a) Weisse stark glänzende Blätter, die bei 141° C. (uncorr.) schmelzen, in Wasser unlöslich sind, in Alkohol und Äther sich jedoch leicht auflösen und nach den bisherigen Analysen die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$ besitzen.

b) Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$.

Wir beabsichtigen durch weitere Versuche die unter den angeführten Bedingungen eigenthümliche Bildungsweise dieser sauerstoffreichen Körper aufzuklären und möchten uns nur durch diese vorläufige Mittheilung die Bearbeitung dieses Gegenstandes vorbehalten.

Studien über Perjodide.

Von **F. W. Dafert.**

(Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1883.)

Die ersten eingehenden Untersuchungen dieser Körpergruppe haben Weltzien[1] und R. Müller[2] von den Ammoniumbasen, Jörgensen[3] von den Alkaloiden (nebst anderen nicht stickstoffhältigen Verbindungen) geliefert. Ausserdem sind Beschreibungen einzelner solcher Perjodide in erheblicher Zahl gefolgt; z. B. haben Claus und Istel[4] einen Körper $C_9H_7N.J_2$, ein Bijodid des Chinolins, Grimaux[5] ein Bibromid derselben Base dargestellt etc. Ich habe nun in der Absicht vielleicht eine Gesetzmässigkeit in der Bildung solcher Perhalogenide bei den Stickstoffverbindungen zu finden, zahlreiche solche, verschiedenen Reihen angehörige Substanzen auf ihre Fähigkeit mit Jod Additionsproducte zu bilden, geprüft und gebe im Folgenden sowohl die positiven, als auch die negativen Resultate meiner Studien.

I. Perjodide der Trialkylphenyliumjodide.

Dieselben verhalten sich im Allgemeinen in den von mir untersuchten Beispielen, wie vorauszusehen war, analog den von Weltzien und R. Müller beschriebenen Körpern dieser Art den Tetralkyliumperjodiden.

---

[1] Weltzien. A. Ch. Ph. 91, p. 33—99, p. 1.
[2] R. Müller. A. Ch. Ph. 108. p. 1.
[3] Jörgensen. J. f. p. Ch. 2, 3, 14, 15. N. F.
[4] Claus und Istel. B. 15, p. 824.
[5] Grimaux. Bl. 37, p. 433.

Bildung und Darstellung.

Man erhält sie aus den in Alkohol oder Wasser gelösten Jodiden durch Fällung mit alkoholischer oder Jodjodkaliumlösung als scheinbar mikrokrystallinische oder amorphe, bei geringer Variation des Jodgehaltes der Jodlösung in ihrer Farbe veränderliche, leicht zersetzbare Niederschläge, die sich aus Weingeist, wenngleich bei oftmaliger Wiederholung nicht ohne partielle Zersetzung, umkrystallisiren lassen und dann gut charakterisirte, an der Luft ziemlich beständige Präparate vorstellen.

Auch die Hydroxide geben unter denselben Umständen die den Jodiden entsprechenden Perjodide und verhält sich hiebei das angewandte Hydroxyd als starke Base, welche die Hydroxylgruppe unter Bildung von Jodsäure gegen Jod austauscht.

$$\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NOH\Big]_6 + J_6 = JO_3N\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right. + \left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ\Big]_5 + 3H_2O$$

Das so entstandene Jodid bildet mit dem vorhandenen überschüssigen Jod Perjodid, während sich bei Anwendung von Jodjodkaliumlösung wahrscheinlich das Jodat der Base mit dem als $KJ.J_2$ in Lösung befindlichem Jod und Jodkalium[1] umsetzt:

$$JO_3N\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right. + KJ.J_2 = JO_3K + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ.J_2$$

Wodurch an Stelle des leichtlöslichen Perjodids des Kaliums das unlösliche der Base treten würde, oder der Process verläuft:

$$6\,C_{12}H_{20}NOH + 18J + KJ = 6\,C_{12}H_{20}NJ.J_2 + JO_3K + 3H_2O$$
$$6\,C_{12}H_{20}NOH + 30J + KJ = 6\,C_{12}H_{20}NJ.J_4 + JO_3K + 3H_2O$$

Daraus ist zu ersehen, dass es für das Verhälniss zwischen angewandtem Hydroxyd und gebildetem JO_3K irrelavant ist, wie reich an Jod das gebildete Perjodid ist, dass vielmehr immer für ein Gewichtstheil des Triaethylphenyliumhydroxydes 0·1692 Theile JO_3K gebildet werden müssen, die Vollständigkeit der Reaction vorausgesetzt.

---

[1] Jörgensen. J. f. p. Ch. 2. N. F.

0·4125 Grm. des nach Hoffmann[1] bereiteten Triaethylphenyliumhydroxydes[2] wurden mit gewogenen Mengen Jod gefällt, so dass neben dem entstandenen Tetraperjodid des Jodids der Base nur ein minimaler Überschuss zugegen war, filtrirt und dann am Wasserbad zur Trockene eingedampft. Mit heissem Wasser aufgenommen, neuerlich filtrirt und nach dem Abkühlen mit Salzsäure versetzt, brauchte ich 19·1 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung um das aus der Jodsäure ausgeschiedene Jod zu titriren oder in Bezug auf das angewandte Hydroxyd

	Gefunden	Berechnet
J....	9·79%	10·04%

was der oben angeführten Gleichung entspricht.

Interessant ist die Bildung dieser Perjodide aus den Ammoniumjodiden in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium, wobei wahrscheinlich eine Reduction des Ferridcyankaliums zu Ferrocyankalium und Jodabscheidung eintritt. In dem Filtrat des gebildeten Perjodids konnte reichlich Ferrocyanwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Eigenschaften.

Die Perjodide dieser Gruppe sind, wenigstens in den von uns untersuchten Beispielen, dichroitische, unter dem Mikroskope durchsichtige und undeutliche Krystalle vorstellende Körper, welche aus ihren Lösungen bei längerem Stehen nach ein oder zwei Dimensionen entwickelt anschiessen. Die Pentajodide sind dunkler gefärbt, als die Trijodide.

Sie schmelzen nicht ganz ohne Zersetzung und verlieren auch an der Luft einen kleinen Theil ihres Jods. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Perjodide dieser Reihe mit denjenigen der Tetralkyliumperjodide ergibt, dass in diesem Punkte eine Abweichung von dem sonst so ähnlichen Verhalten stattfindet.

---

[1] Hoffmann. A. Ch. Ph. 79, 11.

[2] Das daraus dargestellte Platindoppelsalz gab Platin in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5N(C_2H_5)_3HCl]_2PtCl_4$
Pt.....	25·36%	25·49%

Tetralkyliumperj. Sch. P.			Trialkylphenyliumperj. Sch. P.		
$(CH_3)_3$ C_2H_5	$NJ.J_2$	64° C.	$(CH_3)_3$ C_6H_5	$NJ.J_2$	116° C.
$(CH_3)_3$ C_2H_5	$NJ.J_4$	68° C.	$(CH_3)_3$ C_6H_5	$NJ.J_4$	87° C.

Tetralkyliumperj. Sch. P.			Trialkylphenyliumperj. Sch. P.		
$(C_2H_5)_3$ C_2H_5	$NJ.J_2$	142° C.	$(C_2H_5)_3$ C_6H_5	$NJ.J_2$	81° C.
$(C_2H_5)_3$ (C_2H_5)	$NJ.J_4$	—	$(C_2H_5)_3$ C_6H_5	$NJ.J_4$	68° C.

Verhalten gegen Reagentien.

Das Jod in den Perjodiden der Trialkylphenyliumbasen, wird dem allgemeinen Charakter der Perjodide entsprechend leicht abgespalten, wenn Wasser, Ätzkali, Quecksilber, Natriumamalgam u. s. w. einwirken. Gewöhnlich finden noch mehr oder weniger complizirte secundäre Processe statt, der primäre Vorgang ist jedoch eine einfache Spaltung in Jod und das Jodid der Base.

Erhitzt man z. B. Trimethylphenyliumtrijodid mit Wasser, so wird Jod abgegeben und bildet sich unter anderen Producten auch reichlich Jodoform, das durch seinen Geruch, sein Aussehen (schöne, gelbe Kryställchen) und seinen Schmelzpunkt 119° C. identificirt wurde. Da aber das Jodid der Base ganz ohne Jodzugabe ebenfalls Jodoform gibt, wenn man es mit Wasser kocht, so ist dies wohl bloss als secundärer Process zu betrachten und zerfällt das angewandte Perjodid zuerst in seine Componenten:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ \mid J_2$$

Beim Kochen mit natriumreichem Amalgam entfärbte sich die alkoholische Lösung des Trimethylphenyliumtrijodids und fiel beim Erkalten regenerirtes Jodid heraus, neben Jodnatrium und Jodoform. Ersteres wurde auf seinen Jodgehalt geprüft:

0·2101 Grm. Jodid gaben 0·1872 Grm. JAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für NJC_9H_{14}
J....	48·14%	48·28%

Ähnlich wirken andere Reagentien und zeigten sämmtliche von mir dargestellten Glieder dieser Reihe ein gleiches Verhalten.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NJ.J_2$ Trimethylphenyliumtrijodid.

Wenn man der weingeistigen oder wässerigen Lösung des Jodids abgewogene Mengen Jod in alkoholischer Lösung zusetzt, aufkocht und rasch abkühlt, fällt diese Verbindung in Gestalt lichtrother, kupferglänzender Blättchen, die durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie schmelzen bei 116° C. (uncorr.) und sind in Alkohol und Weingeist leicht, in Äther schwer löslich.

0·2387 Grm. gaben 0·3243 Grm. JAg.

0·2516 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·1918 Grm. CO_2 und 0·0621 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}NJ_3$
J	73·42%	73·69%
C	20·78%	20·89%
H	2·74%	2·70%

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NJ.J_4$ Trimethylphenyliumpentajodid.

Durch Behandeln des Jodids mit überschüssigem Jod in Alkohol gelöst, Waschen des Niederschlags mit Äther und Um-

krystallisiren, erhielt ich moosgrüne, glitzernde Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87° C. (uncorr.) zeigten und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich waren. Aus der Mutterlauge krystallisirten wirr gelagerte bis über 10 Mm. lange Spiesse, die intensiven Glanz und Dichroismus besitzen.

0·2365 Grm. gaben 0·2598 Grm. JAg.

0·2583 Grm. gaben im Sauerstoffstrom (nach Kopfer) verbrannt 0·1689 Grm. CO_2 und 0·0451 Grm. H_2O.

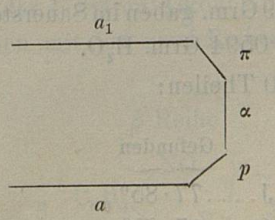
In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}NJ_5$
J....82·27%	82·36%
C ...14·00%	14·00%
H ... 1.95%	1·82%

Herr Franz Schorschmidt vom mineralogischen Museum der hiesigen Universität (Vorstand Herr Prof. Dr. Schrauf) theilt mir über diesen Körper Folgendes mit:

„Die Substanz erscheint in Form von kleinen, dunkelbraunen, wirr aufeinander gelagerten Krystallplättchen, die einen monosymetrischen Typus zeigen, bei verschieden gearteter Flächenentwicklung. Solange die Substanz frisch ist, zeigt dieselbe einen starken Dichroismus, welcher parallel der längeren Kante dunkel, senkrecht darauf hellgelb ist. Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz Jod, wird trübe und fast undurchsichtbar; der Dichroismus verschwindet. Der Flächenschiller ist käfergrün. An einem relativ gut contourirten Plättchen fand ich im Mittel folgende Kantenwinkel:

$a : p = 59°$
$a_1 : \pi = 64°$
$a : \alpha = 89°$
$a_1 : \alpha = 91°$



Axenaustritt nicht beobachtet.“

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NJ.J_2$ Triaethylphenyliumtrijodid

fällt immer aus einer Lösung des Jodids auf Zusatz von alkoholischer Jodlösung, auch wenn Jod im Überschuss vorhanden. Kupferrothe, glitzernde Blättchen, die bei 81° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwerer als die vorhergehenden Perjodide löslich sind.

0·2465 Grm. gaben 0·3120 Grm. JAg.

0·2561 Grm. gaben im Sauerstoffstrome (nach Kopfer) verbrannt 0·2401 Grm. CO_2 und 0·0875 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ_3$
J	68·23%	68·15%
C	25·62%	25·76%
H	3·80%	3·57%

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NJ.J_4$ Triaethylphenyliumpentajodid.

Dieses Perjodid krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen in Gestalt grosser, schwarzer, stark dichroitischer Blätter, die bei 68° C. (uncorr.) schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich sind.

0·1807 Grm. gaben 0·2603 Grm. JAg.

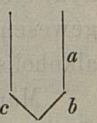
0·2649 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1709 Grm. CO_2 und 0·0594 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ_5$
J	77·85%	78·10%
C	17·60%	17·71%
H	2·51%	2·46%

Herr Schorschmidt, der die Güte hatte, diese Substanz in mineralogischer Beziehung zu untersuchen, theilt mir Folgendes mit:

„Die Substanz erscheint schon dem freien Auge in Form von dunkelbraunen, aus tafelförmigen Kryställchen bestehenden Conglomeraten, welche, um einer mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu werden, vorerst zerbröckelt werden müssen, daher man denn auch unter dem Mikroskope nur selten ein, mit natürlichen Contouren begrenztes Täfelchen zu sehen bekommt. An einem solchen mass ich von *Ka/b* den Winkel von 56°, *Kb/c* den Winkel von 70°. (Siehe Fig.) Der Dichroismus ist sehr intensiv; die Schwingungen gehen senkrecht und parallel der längeren Kante. Jene geben rothbrsunes, diese hellgelbes Licht. An einzelnen Plättchen konnte ich unter dem Polarisationsmikroskope den Austritt einer Axe wahrnehmen, welche knapp am Rande des Gesichtsfeldes erschien und von zahlreichen schönfarbigen Ringen umschlossen war. Die Doppelbrechung ist daher relativ stark. Die zweite Axe war nicht ins Gesichtsfeld zu bringen, auch war der Charakter der Dispersion nicht festzustellen. Für die austretende Axe ist die Doppelbrechung negativ."

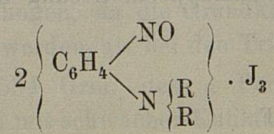


Auch die höheren Glieder der Reihe geben mit Jod Fällungen, doch wurden selbe nicht näher untersucht. Brom bewirkt in den Jodidlösungen Niederschläge von beständigen, Jod und Brom enthaltenden Perhalogeniden, in den Hydroxidlösungen Fällungen unbeständiger, Brom abgebender Verbindungen, die vielleicht entsprechende Perbromide vorstellen.

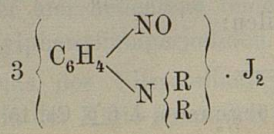
II. Perjodide der Nitrosodialkylaniline.

Die Nitrosoverbindungen der tertiären Alkoholanilide, z. B. Nitrosodiaethylanilin etc., geben mit Jod zwei Reihen von Verbindungen:

α Reihe



β Reihe



Die Formeln der α Reihe müssen wohl dem Gesetze der paaren Atomzahl entsprechend verdoppelt werden oder $4(C_6H_4NONR_2).6J$ lauten, wobei R irgend einen Alkoholrest bezeichnet.

Nach den Ergebnissen der Analyse war in diesen Perjodiden kein Jodwasserstoff vorhanden und wäre dessen Entstehen in Anbetracht der Bildungsweise der Superjodide aus Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform noch schwieriger zu erklären gewesen, als das Auftreten von Jodwasserstoffsäure aus Jod in alkoholischer Lösung, wie es Jörgensen beobachtet hat.[1]

Man muss daher im Stande sein, das lose gebundene Jod (in diesem Falle das Gesammtjod) als solches nachweisen zu können.

Die Titrirmethode mit Stärke oder ohne Indicatorzusatz (bei der bis zur Entfärbung der durch Jod gefärbten Flüssigkeit titrirt wird) war wegen der intensiven Farben der Nitrosodialkylaniline nicht anwendbar; ebenso musste ich darauf verzichten, das lose gebundene Jod durch das beim Behandeln mit Kalilauge entstehende jodsaure Salz zu messen, da ich bald die vollständige Fehlerhaftigkeit dieses Verfahrens in Folge secundärer Processe einsah.

Doch gelang die Titrirung mit unterschwefeligsaurem Natrium, wenn die alkoholische Lösung des Perjodids mit schwacher Salzsäure bis zum geringen Überschuss versetzt wurde und man Schwefelkohlenstoff als Indicator anwandte.

0·3453 Grm. des α Perjodids des Nitrosodiaethylanilins brauchten 14·2 Ctm $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{58}N_4O_2J_8$
J.....	52·20%	51·69%

0·2437 Grm. des β Perjodids des Nitrosodiaethylanilins brauchten 6·4 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder in 100 Theilen:

---

[1] Jörgensen, J. f. p. Ch. 15. N. F.

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{42}N_6O_3J_2$
J.....	33·06%	32·23%

Somit wurde das gesammte vorhandene Jod als loses, leicht abspaltbares agnoscirt.

Bildung und Darstellung.

Die Perjodide der Nitrosoverbindungen tertiärer Alkoholanilide entstehen durch Behandlung der Nitrosodialkylaniline mit J in abgewogener Menge und in Alkohol, Jodkaliumlösung, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst und werden durch Waschen mit Äther und Umkrystalisiren gereinigt. Bei Wiederholung der letzteren Operation findet theilweise Zersetzung statt.

Eigenschaften.

Sie stellen aus Weingeist umkrystallisirt gut charakterisirte Präparate vor, die lebhaften Dichroismus zeigen und an der Luft eine sehr geringe Menge ihres Jods abgeben. Die Schmelzpunkte steigen mit abnehmendem Jodgehalt:

	Schmelzpunkt	Jodgehalt
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right]2 \cdot J_3$	115·5° C.	55·9%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right]2 \cdot J_3$	118·0° C.	51·7%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right]3 \cdot J_2$	123·5° C.	36·1%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right]3 \cdot J_2$	127·0° C.	32·2%

Verhalten gegen Reagentien.

Mit Wasser, Kalilauge, Quecksilber, Natriumamalgam und anderen Reagentien wird bei allen Perjodiden dieser Nitrosokörper Jod abgespalten, nicht ohne tief eingreifende, secundäre Zersetzungen, da die Grundkörper hier bedeutend leichter verändert werden, als bei den Trialkylphenyliumperjodiden.

2·534 Grm. des α Perjodids des Nitrosodiaethylanilins wurden mit schwacher Kalilauge in der Kälte behandelt und das

regenerirte Nitrosodiaethylanilin rasch mit Chloroform extrahirt. Ich erhielt 1·2544 Grm. In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{14}N_2O)_2J_3$
49·5%	48·3%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right]_2 \cdot J_3$ α Perjodid des Nitrosodimethylanilins.

Bläulich flimmernde, schwarze Krystallschuppen, die bei 115·5° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Chloroform leicht, in Äther schwerer löslich sind.

0·3102 Grm. gaben 0·3191 Grm. JAg.

0.2517 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·3322 Grm. CO_2 und 0·0676 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O_2J_3$
J	55·61%	55·95%
C	28·09%	28·19%
H	3·01%	2·93%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right]_3 \cdot J_2$ β Perjodid des Nitrosodimethylanilins.

Braunrothe, violett glitzernde Blättchen, die bei 123·5° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

0·2242 Grm. gaben 0·1490 Grm. JAg.

0·2501 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3744 Grm. CO_2 und 0·0972 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{30}N_6O_3J_2$
J	35·89%	36·08%
C	40·79%	40·91%
H	4·30%	4·26%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right]_2 \cdot J_3$ α Perjodid des Nitrosodiaethylanilins.

Schwarze, bläulich flimmernde Blättchen und Nadeln, die bei 118·5° C. (uncorr.) schmelzen, in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind und aus conzentrirten Lösungen in Büscheln und besser ausgebildet krystallisiren.

0·3343 Grm. gaben 0·3185 Grm. JAg.

0·3107 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3705 Grm. CO_2 und 0·1137 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4O_2J_3$
J....51·47%	51·69%
C ...32·52%	32·56%
H ... 4·06%	3·79%

Herr Schorschmidt macht mir darüber folgende Mittheilung:

„Unter dem Mikroskope gesehen stellt sich diese organische Verbindung als kleine, in dickeren Schichten braune, in dünneren gelbe, rhomboidische Krystalltafeln dar, die gewöhnlich in Gruppen aufeinander geschichtet erscheinen. Relativ gut ausgebildete Kanten gaben häufig den Winkel von 82°. Die Hauptschwingungsrichtung der Blättchen ist nicht parallel mit den Kanten, sondern 20° gegen die längere Kante geneigt. Für Schwingungen in dieser Richtung erscheint der Krystall hellgelb, senkrecht darauf hingegen dunkelbraun. Im Polarisationsmikroskope zeigt jedes Blättchen den Austritt einer Axe, welche um 5° gegen die Plattennormale geneigt ist; die zweite Axe ist nicht sichtbar. In dieser Axe bemerkt man eine Austheilung der Farben $\rho > v$. Der Charakter der Doppelbrechung scheint für die Plattennormale negativ zu sein. Doppelbrechung sehr schwach."

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right]3 \cdot J_2$ β Perjodid des Nitrosodiaethylanilins.

Licht kupferrothe, goldglänzende Blättchen, die bei 127° C. (uncorr.) schmelzen.

0·2750 Grm. gaben 0·1634 Grm. JAg.

0·3002 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·5032 Grm. CO_2 und 0·1512 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{42}N_6O_3J_2$
J....32·10%	32·23%
C ...45·69%	45·68%
H ... 5·60%	5·33%

III. Perjodid des Pyridins.

Wird der schwefelsauren Lösung des Pyridins Jod in Jodkalium gelöst, zugesetzt, so fallen prachtvoll smaragdgrüne, glitzende Nadeln aus, die jedoch keine Schwefelsäure enthalten, sondern lediglich ein Perjodid des jodwasserstoffsauren Salzes des Pyridins sind. Sie wurden durch Waschen mit Wasser und Äther gereinigt, abgepresst und getrocknet, wodurch sie in ein mattes, grasgrünes, krystallinisches Pulver übergeführt wurden. Dasselbe ist äusserst leicht in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroine und Chloroform, schwer in Äther löslich und schmilzt bei 89° C. (uncorr.)

0·1856 Grm. gaben 0·2999 Grm. JAg.

0·2978 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·0890 Grm. CO_2 und 0·0281 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HJ.J_4$
J....88·78%	88·81%
C ... 8·16%	8·41%
H ... 1·05%	0·84%

0·5940 Grm. Substanz brauchten in Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung titrirt 33·2 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder lose gebundenes Jod.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HJ.J_4$
70·98%	71·04%

Mit Natriumamalgam erwärmt, tritt Entfärbung ein und bilden sich in geringer Menge durch Äther extrahirbare, scheinbar undeutliche Kryställchen, die ihrem Schmelzpunkte nach (110° C.) vielleicht Dipyridin sind.

Mit Wasser erhitzt spaltet sich Jod ab.

Möglicherweise[1] kommt diesem Perjodide die Formel $C_5H_5N.HJ.J_3 . C_5H_5N.HJ.J_5$ zu, doch konnte eine Spaltung nicht bewirkt werden.

In alkoholischer und in wässeriger Lösung des Pyridins erzeugt Jod in Alkohol, respective in Jodjodkaliumlösung ebenfalls unter gewissen Umständen eine Fällung. Ebenso bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff. Das dabei erhaltene Präparat ist roth gefärbt und jedenfalls mit dem obigen Superjodid nicht identisch. Eine weitere Untersuchung wird wohl näheres ergeben.

Brom erzeugt, wie es scheint, in Pyridinlösungen keine beständige Fällung.

IV. Zweites Perjodid des Chinolins.

Ausser dem von Claus und Istel[2] beschriebenen Körper $C_9H_7N.J_2$, habe ich noch ein zweites Jodadditionsproduct des Chinolins erhalten.

Wird die schwefelsaure Lösung des Chinolins mit Jodjodkaliumlösung versetzt, so entsteht eine, in ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen Verbindung des Pyridins ähnliche krystallinische Fällung.

Grasgrünes, schillerndes, trocken graugrünes mattes, krystallinisches Präparat, das äusserst leicht in Alkohol, leicht in Benzol Ligroine, schwer in Äther löslich ist und bei 67° C. (uncorr.) schmilzt. Von kaltem Wasser wird es nicht zersetzt und kann daher damit gewaschen werden.

0·2465 Grm. gaben 0·3626 Grm. AgJ.

0·2480 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1528 Grm. CO_2 und 0·0253 Grm. H_2O.

---

[1] Jörgensen. J. f. p. Ch. 14. N. F.

[2] Claus, Istel. B. 15, p. 824.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_7N.HJ.J_3$
J....79·54%	79·62%
C ...16·79%	16·93%
H ... 1·12%	1·25%

Davon brauchten 0·5930 Grm. in Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung titrirt 27·9 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder lose gebundenes Jod

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_7N.HJ.J_3$
J....59·75%	59·71%

Wenn man die weingeistige Lösung mit natriumreichem Quecksilberamalgam erhitzt, trat auch hier, ohne dass die Bildung eines Quecksilberdoppelsatzes beobachtet werden konnte, Entfärbung ein und extrahirte Äther eine organische, krystallinische, bei 110°—115° schmelzende Substanz, die nicht näher untersucht wurde, da sie in sehr geringer Menge auftritt. (Vielleicht Dichinolin?)

Wasser spaltet beim Erhitzen Jod ab.

Von den primären Basen, wie Anilin, Toluidin etc., von den secundären Basen, wie Diphenylamin etc., von den Nitrosoverbindungen der Letzteren, sowie von den Nitroverbindungen der tertiären Basen, ferner von den Homologen des Acetanilids konnte ich auf den bis jetzt eingeschlagenen Wegen keine Perjodide erhalten. Die Azyline[1] geben jedoch den Nitrosodialkylanilinperjodiden ähnlich constituirte Additionsproducte.

Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen scheint es, dass nur tertiäre und Ammoniumbasen Perjodide bilden.[2] Ist jedoch

[1] Lippmann, Fleissner. Monatshefte 1883, p. 6, ff.

[2] Die Acidperjodide wie z. B. die Verbindung $6C_6H_5NH_2$, $3SO_4H_2$, HJ, J_4 und ähnliche (vergl. Jörgensen J. f. p. Ch. 14) sind natürlich in diese Regel nicht eingeschlossen.

ein den basischen Charakter stark abschwächender Rest, wie NO_2 oder Acetyl eingetreten, oder erleidet die Base durch freies Jod eine wesentliche Veränderung, wie z. B. Diaethylanilin, so verliert sie die Fähigkeit ein Perjodid zu bilden.

Zum Schlusse sage ich Herrn Prof. Dr. E. Lippmann, sowie Herrn F. Fleissner meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und Theilnahme, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liessen.

Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1883.)

Beinahe gleichzeitig mit dem in dieser Zeitschrift 1880, Seite 262, erschienenen Berichte über das Ergebniss einer von mir ausgeführten Untersuchung der Eichenrindegerbsäure veröffentlichte C. Böttinger in Liebig's Annalen der Chemie 102, 1, seine Versuche über Phlobaphen, Eichenroth etc. und ein Jahr später kam in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 20, 208, von Julius Löwe eine Arbeit „Über die Gerbsäure der Eichenrinde".

In diesen drei Untersuchungen findet man betreffs der Zusammensetzung der genannten Gerbsäure gar keine Conformität und nur in einigen Punkten decken sich die angeführten Resultate, worüber ich zunächst referiren will.

Nach meinen Versuchen existirt der Gerbstoff in der Eichenrinde in zweierlei Form, als Gerbsäure, die isolirt eine röthlich weisse Farbe besitzt und als ihr Anhydrid, auch Phlobaphen[1] genannt, dem isolirt eine braunrothe Farbe zukommt. J. Löwe fand dieses Ergebniss bestätigt. Den Praktikern ist dieses Verhältniss schon lange bekannt, nur nennen sie das Anhydrid einfach Farbstoff und perhorresciren Rinden, die diesen Farbstoff in grösserer Menge enthalten, da das Leder, mit derartiger Rinde bereitet, eine allzu rothe Farbe bekommt.

---

[1] C. Stähelin und J. Hofstetter, Ann. d. Ch. u. Ph. 51, 63, führten, als sie den Farbstoff der Rindeborke verschiedener Hölzer untersuchten, das Wort „Phlobaphen" ein. Sie leiteten es ab von φλοιός, Rinde, und βαφή, Farbe.

Die Frage, ob die Gerbsäure der Eichenrinde ein Glycosid sei, ist jetzt, als im negativen Sinne erledigt, zu betrachten, da es weder Löwe noch mir möglich war, in der mit Essigäther ausgezogenen Gerbsäure irgend eine zuckerartige Substanz aufzufinden. Auch C. Böttinger[1] berichtet in neuerer Zeit, dasselbe Resultat erhalten zu haben. Die Ursache, warum früher der Gerbstoff der Eichenrinde als Glycosid erklärt wurde, indem nach dem Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure Zucker in Syrupform gefunden wurde, liegt in der damaligen Darstellung des Gerbstoffes und in dem Vorkommen von Lävulin in der Eichenrinde. Dass sich der Gerbstoff in zweierlei Form in derselben vorfinde, wurde damals nicht berücksichtigt. Der Gerbstoff wurde aus einem weingeistigen oder wässerigen Auszuge der Rinde mit Bleiacetat[2] gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wurde das Blei mit H_2S entfernt, das Filtrat, als eine Lösung von reiner Gerbsäure angesehen, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der hiebei entstandene rothe Niederschlag als die von Zucker befreite Gerbsäure analysirt und aus dem Filtrate nach dem Entfernen der Schwefelsäure der Zucker in Syrupform erhalten. Nachdem ich[3] auf das Vorkommen des Lävulins in der Eichenrinde aufmerksam gemacht habe und die mit Essigäther dargestellte Gerbsäure zuckerfrei gefunden wurde, so kann der Grund, warum bei der Darstellung durch Fällen mit Blei neben dem Gerbstoff amorpher flüssiger Zucker zum Vorschein kam, blos darin zu suchen sein, dass dem Gerbstoffblei das in dem Rindenauszuge vorhandene Lävulin hartnäckig anhängt und desswegen nicht vollständig durch Auswaschen entzogen werden kann. Nach der Angabe von Dieck und Tollens[4] geht Lävulin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Lävulose über. Zugleich konnte bei der Prüfung der Glycosidfrage der Umstand irrführen, dass die Gerbsäure beim Erhitzen mit den soeben genannten Säuren Wasser verliert.

---

[1] Berliner Berichte 14, 2390.

[2] A. Grabowski, Ann. d. Ch. u. Ph. 45, 16. Johansen, Achiv d. Pharmacie (3) 9, 210.

[3] Berliner Berichte 14, 1826.

[4] Liebig's Ann. d. Ch. 198, 238.

Bis jetzt wurden die Gerbsäure und ihr Anhydrid nur im amorphen Zustande kennen gelernt und desswegen mit so verschiedenem Resultate untersucht, dass beinahe in jeder Berichterstattung der Vorwurf zu lesen ist, der andere Autor sei im Besitz von unreinen Substanzen gewesen, jedoch ohne daneben den Nachweis zu liefern, worin die Beimengungen bestehen.

Die Reinheit der Gerbsäure, wenn man sie aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde mit Essigäther ausschüttelt, kann hauptsächlich von zwei in der Rinde vorkommenden Substanzen beeinträchtigt werden, von einem braungrünen amorphen Terpenharze und dem Phlobaphen. Ersteres ist leicht zu erkennen, ebenso bequem und scharf zu trennen, indem es ausser in Essigäther in Äthyläther und Benzol sehr leicht löslich ist, während die Gerbsäure in Benzol gar nicht und in Äthyläther sehr schwer löslich ist. 100 Theile weingeistfreier Äther nehmen 0·035 Theile Gerbsäure auf. Das Anhydrid ist ebenfalls leicht zu erkennen, seine Trennung aber schon etwas weniger einfach. Während dasselbe durch Bleiacetat als braunrother Niederschlag niederfällt, fällt die Gerbsäure rein gelb und ist letzterer nur eine Spur von Anhydrid beigemengt, so hat der Bleiniederschlag einen deutlich erkennbaren Stich ins Röthliche.

Ich war früher der Meinung, dass in weingeistfreiem Essigäther oder in einem Gemisch von Essigäther und Äthyläther sich nur Gerbsäure löse und das Anhydrid absolut unlöslich sei. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch das letztere von den genannten Lösungsmitteln in kleinen Mengen aufgenommen wird. Zudem entdeckte ich im Verlauf meiner Untersuchung den misslichen Umstand, dass die Gerbsäure der Eichenrinde den Essigäther in höherer Temperatur, auch bei vermindertem Drucke, so energisch, wie verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, in Essigsäure und Weingeist zu zerlegen vermag und der nach dem Abdampfen und Trocknen bei der Gerbsäure verbleibende Rest der hiedurch immer concentrirter werdenden Essigsäure einem Theile der Gerbsäure Wasser entzieht, wodurch Anhydrid entsteht. Aus diesem Grunde kann bei Anwendung von Essigäther unmöglich eine von Anhydrid freie Gerbsäure gewonnen werden. Desshalb war ich genöthigt, zum Ausschütteln der letzteren ein anderes

Lösungsmittel zu benützen, worüber ich im Nachfolgenden das Nähere mittheilen werde.

Um sich in kurzer Zeit von der Reinheit der Gerbsäure zu überzeugen, reicht, wie ich glaube, folgende qualitative Prüfung aus. Die Gerbsäure muss sich in der hinreichenden Menge weingeistfreien Essigäthers vollständig lösen, ihre Lösung in sehr verdünntem Weingeist muss mit Bleiessig einen rein gelben Niederschlag geben und die Gerbsäure darf an weingeistfreien Äthyläther oder Benzol keine fremdartigen Körper abgeben. Die isolirte reine Gerbsäure ist in Wasser sehr schwer löslich, 100 Theile Wasser lösen nur 0·6 Theile von ihr auf, dagegen ist sie in Weingeist von jeder Concentration sehr leicht löslich.

Das Phlobaphen ist in Wasser und Äther so gut wie unlöslich, dagegen in Weingeist von jeder Stärke leicht löslich. Das Phlobaphen, aus der Rinde bereitet, kann mit Terpenharz und Pektinsubstanzen verunreinigt sein. Ersteres wird erkannt und getrennt durch eine Behandlung mit Äther oder Benzol, von welchen Lösungsmitteln dasselbe aufgenommen wird; die Anwesenheit der Pektinsubstanzen lässt sich durch die Unlösbarkeit derselben in 90% Weingeist constatiren und auf diese Weise können sie auch entfernt werden. Die Gegenwart von Gerbsäure im Phlobaphen wird erkannt, wenn letzteres, nachdem durch Trocknen bei 110° die anhängende Feuchtigkeit entfernt ist, bei 130—140° wieder Wasser verliert.

Zur Besprechung der Zusammensetzung der Eichenrindegerbsäure halte ich für nothwendig, die dahin zielenden Angaben von J. Oser,[1] C. Böttinger,[2] J. Löwe[3] und mir[4] mit einander zu vergleichen und die Ursachen der Differenzen zu erörtern. Zu diesem Zwecke erfolgt zunächst eine Recapitulation meiner früheren Untersuchung. Die von mir damals analysirte Gerbsäure wurde durch Abdampfen ihrer Lösung in Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und lieferte Zahlen, die mit der aus

[1] Sitzungsb. d. k. W. Akad. d. W. Band 72, Juni 1875.
[2] Liebig's Ann. d. Ch. 102, 1.
[3] loc. c.
[4] loc. c.

der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ berechneten sehr gut übereinstimmen. Bei 130—140° getrocknet gibt die Gerbsäure Wasser ab und nimmt eine braunrothe Farbe an. Die Analyse dieser Substanz gibt Zahlen, welche der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ entsprechen, wodurch angezeigt wird, dass aus 2 Mol. Gerbsäure durch Verlust von 1 Mol. Wasser eine Anhydridverbindung entstanden ist. Das in der Eichenrinde vorkommende Phlobaphen hat dieselbe Zusammensetzung. 1 Mol. dieses ersten Anhydrids verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wieder 1 Mol. Wasser, denn die analysirte und als zweites Anhydrid bezeichnete Substanz lieferte mit der Formel $C_{34}H_{28}O_{16}$ stimmende Zahlen. Durch Kochen der anhydridfreien Gerbsäure mit einer der gedachten Säuren bildet sich eine noch wasserärmere und daher drittes Anhydrid genannte Substanz, deren Analysen mit der Formel $C_{34}H_{26}O_{15}$ stimmende Zahlen gab. Demnach haben 2 Mol. Gerbsäure 3 Mol. Wasser verloren. Als bemerkenswerthe Eigenschaft dieser drei Anhydride ist ihre Löslichkeit in Weingeist und Ätzalkalien hervorzuheben. Die im Nachfolgenden angeführten Thatsachen sprechen ebenfalls dafür, dass der hier besprochenen Eichenrindegerbsäure als wirklicher Ausdruck ihrer Zusammensetzung die Formel $C_{17}H_{16}O_9$ zukommt.

J. Oser stellte Gerbsäure aus gerbsaurem Blei dar, das er durch fraktionirte Fällung von wässerigen Extracten der Eichenrinde mit Bleiacetat erhielt, wobei nur die zuletzt fallenden, mehr weiss gefärbten Portionen benützt wurden. Nach dem Kochen dieser Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure fand Oser eine von ihm Eichenroth genannte Substanz und in geringer Menge einen amorphen, gährungsfähigen Zucker. Das Eichenroth gab bei der Analyse dieselben Zahlen, welche mir die Analyse des unter den gleichen Bedingungen hergestellten dritten Anhydrids $C_{34}H_{26}O_{15}$ lieferte. Auf Grund dieses Versuches hält Oser die Eichenrindegerbsäure für eine chemische Verbindung von Eichenroth und Zucker, d. h. für ein Glycosid. Die amorphe Beschaffenheit jedoch, sowie die geringe Quantität des von Oser aufgefundenen Zuckers und die Zusammensetzung seiner aus gerbsaurem Blei gewonnenen Gerbsäure lassen eher vermuthen, dass letztere mit wenig Lävulin verunreinigt war und dieses beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulose lieferte.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Oser für die bei 100° zwei Tage lang getrocknete Gerbsäure		Berechnet für Lävulin $C_6H_{10}O_5$
C...	56·04	55·11	55·17	44·14
H ..	4·40	4·31	4·33	6·17

C. Böttinger acceptirte die Ansicht Oser's, die Eichenrindegerbsäure sei = Eichenroth + Zucker und fügte noch die Bemerkung hinzu, das in der Eichenrinde vorkommende Phlobaphen sei identisch mit Eichenroth, woraus der Schluss erfolgen würde, dass der Gerbstoff in der Eichenrinde in zweierlei Form, als Phlobaphen und Phlobaphenzucker, vorkomme. Letztere Verbindung wurde nicht dargestellt, sondern Böttinger wollte ihre Existenz, wie Oser, damit beweisen, dass er die Componenten derselben, jedoch nicht aus der Gerbsäure selbst, sondern aus einem weingeistigen Auszuge der Rinde zu gewinnen suchte. Er erschöpfte Eichenlohe (22 Kilo), welche zuerst mit Äther ausgezogen worden war, mit Weingeist. Der weingeistige Auszug lieferte nach dem Eindampfen und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser und Weingeist einen in diesen Lösungsmitteln nunmehr unlöslichen Rückstand, den Böttinger als Phlobaphen ansieht. Das Filtrat wurde zum Zwecke der Reinigung noch öfters eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtrirt, bis zuletzt eine klare Flüssigkeit vorhanden war, die nach Böttinger's Ansicht wesentlich nur Eichenrothzucker gelöst enthalten sollte. Er kochte nun diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt einen braunrothen Niederschlag, der bei der Analyse die Zusammensetzung des von mir hergestellten dritten Anhydrids $C_{34}H_{26}O_{15}$ besass, daher mit Oser's Eichenroth identisch ist und nach Entfernung der Schwefelsäure einen dicken, energisch reducirenden Syrup von süssem, zugleich widerlich bitterem Geschmacke und schwach saurer Reaction. In diesem Syrup zeigten sich nach einigen Monaten eine geringe Quantität von Krystallen, die sich bei der Analyse und durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes als Quarcit zu erkennen gaben und nach einem Jahre noch einmal Krystalle in geringer Menge, die stark reducirten und rechts drehten, daher von Böttinger als Glucose angesprochen werden. Es geht aus Böttinger's Angaben deutlich hervor, dass er aus

dem von ihm in Arbeit genommenen Material nur eine verschwindend geringe Menge von Glucose im Verhältniss zu den grossen Quantitäten des dargestellten Eichenroths gewinnen konnte und desswegen glaube ich nicht, dass in der Eichenrinde eine chemische Verbindung von Eichenroth und Glucose existent ist und überhaupt triftige Beweise vorliegen, um dem Worte Böttinger's[1] beistimmen zu können „ich halte es für Sache der Übereinkunft, ob man die Eichenrindegerbsäure nach wie zuvor zu den Glucosiden zählen will". Obgleich ich Eichenrinde von verschiedenem Alter und Standorte verarbeitete, konnte ich niemals Glucose, immer nur Lävulin, Lävulose und Quercit auffinden und zwar in quantitativer Hinsicht in sehr untergeordnetem Verhältniss zum Gerbstoff.

Den von Böttinger als Phlobaphen beschriebenen und analysirten Körper bekommt man immer, wenn wässerige oder weingeistige Auszüge der Eichenrinde abgedampft werden. Vermöge seines gallertartigen Aussehens im feuchten Zustande, seiner korkartigen Beschaffenheit im trockenen, seiner totalen Unlöslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln halte ich ihn für einen zu den Pektinsubstanzen gehörenden Körper, der desshalb braunroth gefärbt ist, weil ihm Phlobaphen untrennbar anhaftet.

J. Löwe bereitete sich die Gerbsäure, gleich mir, mit Hilfe von Essigäther. Zu diesem Zwecke benützte er einen weingeistigen Auszug der Eichenrinde, destillirte den Weingeist ab, worauf sich nach dem Erkalten ein rothbrauner Niederschlag, hauptsächlich aus Phlobaphen bestehend, absetzte, der auf einem Filter gesammelt wurde. Das Filtrat schüttelte Löwe zuerst zur Entfernung von Gallussäure und Ellagsäure mit Äthyläther und hierauf zur Gewinnung der Gerbsäure mit Essigäther aus. Nach dem Abdestilliren des Essigäthers erhielt Löwe eine Gerbsäure, welche nach den von ihm ausgeführten Analysen sowohl Anhydrid als Essigsäure enthielt, wodurch meine oben angeführten Erfahrungen eine Bestätigung finden, nämlich, dass die Eichenrindegerbsäure in höherer Temperatur den Essigäther in Alkohol und Essigsäure zu spalten vermag und dann letztere einem Theil der Gerbsäure Wasser entzieht, um Anhydrid zu bilden. Löwe erhielt bei der

[1] Berl. Ber. 14, 2390.

Analyse der Gerbsäure, welche er durch Trocknen über Schwefelsäure vollständig von Wasser befreite, für den Kohlenstoff zu niedrige Zahlen im Vergleiche zu den von mir für die Gerbsäure berechneten, welches Verhältniss in diesem Falle nur der Gegenwart von Essigsäure zugeschrieben werden kann.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Löwe im Mittel von acht Analysen
C....	56·04	55·422
H....	4·40	4·631

Nachdem durch Trocknen der Gerbsäure bei 120° die Essigsäure entfernt war, erhielt Löwe bei der Verbrennung zu hohe Zahlen für den Kohlenstoff. Sowohl dieses Resultat, als auch das von Löwe angegebene Factum, dass die Gerbsäure durch Bleiacetat als gelbbrauner Niederschlag gefällt wurde, können nur in der Anwesenheit von Anhydrid ihren Grund haben.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Löwe im Mittel von 14 Analysen	Berechnet für Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$
C...	56·04	56·835	57·46
H...	4·40	4·372	4·22

Den das Phlobaphen enthaltenden Niederschlag reinigte Löwe durch wiederholtes Auflösen in 90% Weingeist und Ausfällen mit Wasser. Die mit der bei 120—125° getrockneten Substanz ausgeführten Analysen zeigen einen viel höheren Kohlenstoffgehalt, als die von mir für das erste Anhydrid berechnete Formel verlangt.

	Berechnet für Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$	Gefunden von Löwe im Mittel von 5 Analysen
C....	57·46	59·947
H....	4·22	4·267

Die Ursache der Differenz liegt allein darin, dass dem von Löwe dargestellten Phlobaphen das in der Eichenrinde vorhandene Terpenharz beigemengt war, welcher Fall dadurch ermöglicht ist, dass dem Harze und Phlobaphen die ganz gleichen Löslichkeitsverhältnisse insofern zukommen, indem sie beide in Weingeist gleich leicht löslich und in Wasser unlöslich sind, so

dass beide zusammen mit Wasser aus ihrer weingeistigen Lösung gefällt werden. Sie können nur durch Äthyläther oder Benzol von einander getrennt werden, in welchen Flüssigkeiten blos das Harz löslich ist. Ausser dem Terpenharze, das sich mir bei der Analyse aus 74·38% C und 10·34% H zusammengesetzt zeigte, findet sich in der Eichenrinde keine andere Substanz, die einen grösseren Kohlenstoffgehalt besitzt, als die Gerbsäure und das Phlobaphen.

Löwe behandelte sowohl seine Gerbsäure, als sein Phlobaphen entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Oxalsäure, oder auch mit destillirtem Wasser allein in zugeschmolzenen Röhren acht Tage lang bei einer Temperatur von 108—110°. Der Inhalt in allen Röhren bestand nach dem Erkalten aus einer rothgefärbten Flüssigkeit und einem braunrothen Niederschlag, welcher gesammelt und nach dem Auswaschen mit Wasser und Weingeist noch mit 90% Weingeist ausgekocht wurde. Diese Substanz, welche nach dem Trocknen ein leichtes rothbraunes Pulver vorstellt, ist desshalb bemerkenswerth und wichtig, weil sie nach Löwe's Angabe von einer Lösung der ätzenden Alkalien nur theilweise, nicht ohne Zersetzung aufgenommen wird, daher kein Hydroxyl mehr besitzen kann. Die Analysen von Löwe, die nur um 0·1—0·2% unter einander differiren, zeigen, dass die Substanz noch wasserärmer ist, als das mehrfach erwähnte dritte Anhydrid. Die gefundenen Zahlen stimmen mit den aus der Formel $C_{34}H_{26}O_{14}$ berechneten sehr gut überein.

	Berechnet für $C_{34}H_{24}O_{14}$	Gefunden von Löwe: im Mittel von drei Analysen	Gefunden von Löwe: im Mittel von zwei Analysen	
		I	II	III
C....	62·20	62·339	62·197	61·997
H....	3·66	4·154	4·015	4·056

I wurde erhalten durch Behandlung der Gerbsäure mit Schwefelsäure oder Oxalsäure, II durch Behandlung des Phlobaphens mit denselben Säuren und III durch Behandlung der Gerbsäure mit destillirtem Wasser allein.

Die Formel $C_{34}H_{24}O_{14}$ zeigt an, dass 2 Mol. Gerbsäure durch vorstehende Behandlung 4 Mol. Wasser oder 1 Mol. Phlobaphen 3 Mol. Wasser verloren haben.

$$2(C_{17}H_{16}O_9) - 4H_2O = C_{34}H_{24}O_{14}$$
$$C_{34}H_{30}O_{17} - 3H_2O = C_{34}H_{24}O_{14}$$

Ich nenne diese Substanz das vierte Anhydrid der Eichenrindegerbsäure, während Löwe dieselbe mit dem Namen Eichenroth belegte.

In folgender Übersicht sind die gefundenen und berechneten Werthe für die Gerbsäure und ihre Derivate verzeichnet. Ich glaube, es ist daraus leicht zu ersehen, dass die gefundenen Zahlen nur allein mit der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ für die Gerbsäure vereinbar sind.

Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$		Berechnet	Gefunden von mir	
	C	56·04	56·31	56·06
	H	4·40	4·63	4·69
1. Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$ Phlobaphen (Grabowski's Eichenroth)	C	57·46	57·28	57·62
	H	4·22	4·64	4·33
2. Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$	C	58·96	58·76	
	H	4·04	4·20	

			Gefunden von			
			Oser	Böttinger		mir
3. Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$ (Oser's Eichenroth)	C	60·58	60·70	60·19	60·08	60·33
	H	3·86	4·03	4·22	3·94	4·03

			Gefunden von Löwe		
4. Anhydrid $C_{34}H_{24}O_{14}$ (Löwe's Eichenroth)	C	62·20	62·339	62·197	61·997
	H	3·66	4·154	4·015	4·056

Ich bemerke hiezu ausdrücklich, dass die hier genannten Autoren die bestimmte Angabe machten, die von ihnen verwendete Gerbsäure gebe mit Fe_2Cl_6 einen schwarzblau gefärbten Niederschlag.

In meinen früheren Mittheilungen habe ich angeführt, dass man beim Erhitzen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre ausser sehr grossen Quantitäten der verschiedenen Anhydride noch eine kleine Menge von Gallussäure, aber keine anderen Producte, namentlich keine phenolartigen Körper erhält.

Beim Behandeln der Gerbsäure mit Salzsäure unter erhöhtem Drucke konnte ferner die Bildung eines mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases (wahrscheinlich Chlormethyl) beobachtet werden und endlich liefern, wie oben erwähnt, 2 Mol. Gerbsäure unter Abspaltung von 4 Mol. Wasser ein (das vierte) Anhydrid, in welchem keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.

Berücksichtigt man diese Thatsachen, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass als Grundsubstanz der Eichenrindegerbsäure ein Complex anzusehen ist, der aus 2 Mol. Gallussäure unter Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden ist, den aber nicht ein gewöhnliches Anhydrid wie das Tannin oder die noch nicht dargestellte Verbindung[1] $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_3CO \\ C_6H_2(OH)_3CO \end{matrix}\!\!>\!O$, auch kein sogenanntes Phenolanhydrid $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 & COOH \\ C_6H_2(OH)_2 & COOH \end{matrix}\!\!>\!O$ darstellt, sondern nach der Art der Ketonsäuren constituirt ist und Gallylgallussäure genannt werden kann. Diese Formel müsste also

$$C_6H_2(OH)_3COC_6H(OH)_3COOH$$

geschrieben werden.

In diesem Complexe $C_{14}H_{10}O_9$ wären dann drei Hydroxylwasserstoffe durch Methyl ersetzt und man hätte die Formel der Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$. Die gewöhnlichen Anhydride der Gallussäure sind in der Eichenrindegerbsäure sicher nicht vorhanden, da man daraus viel leichter und quantitativer Gallussäure zu gewinnen vermöchte, als es im vorliegenden Falle geschah. Auch die Formel

---

[1] Diese Verbindung würde übrigens kaum so stark sauer reagiren, wie es die Eichenrindegerbsäure thut.

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_2 \diagdown\ — COOH \\ \qquad\qquad\quad > O \\ C_6H_2(OH)_2 \diagup\ — COOH \end{array}$$

ist nicht wohl möglich. Denn abgesehen davon, dass solche Phenolanhydride sich durch verdünnte Säuren, auch nicht bei erhöhtem Drucke, in die Componenten spalten lassen, sind darin nur sechs Hydroxyle frei enthalten. In Folge dieses letzteren Umstandes würden, da sich in der Eichenrindegerbsäure vier freie Hydroxyle im Ganzen nachweisen lassen, nur zwei Hydroxylgruppen verfügbar sein zur Bindung von C_3H_6, d. h. es könnten nur ein Methyl und ein Äthyl und nicht drei Methyle in der Gerbsäure enthalten sein. Die Existenz einer Äthoxyl- neben einer Methoxylgruppe in der Gerbsäure ist sehr unwahrscheinlich [1]. Diese lässt sich also am besten definiren als eine dreifach methylirte Gallylgallussäure.

In dem Berichte über meine frühere Untersuchung der Eichenrindegerbsäure erwähnte ich eines Öles, welches bei der trockenen Destillation des Gerbstoffes neben Brenzkatechin erhalten wurde. Ich beschrieb es als ein angenehm riechendes, in Ätzalkalien unlösliches Öl, das in weingeistiger Lösung durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt wurde. Die geringe Quantität, welche mir nach der Reindarstellung des Öls übrig blieb, erlaubte mir nur die Ausführung einer Analyse und einer Dampfdichtebestimmung, welche Zahlen gaben, die mit denen aus der Formel des Veratrols berechneten annähernd stimmten. Wegen Mangels an Material war es mir nicht möglich, den vollständigen Beweis zu liefern, dass fragliches Öl identisch mit Veratrol sei. Aus diesem Grunde entschloss ich mich, mir das Öl noch einmal zur näheren Untersuchung darzustellen. Herr W. Eitner, Director der hiesigen Versuchsstation für Lederindustrie, hatte die Güte, mir zu genanntem Zwecke Eichenrinde in genügender Quantität zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm hiemit den besten Dank abstatte. Die Untersuchung der Gerbsäure dieser Eichenrinde nahm jedoch einen andern Verlauf als den gewünschten, indem eine Gerbsäure resultirte, welche durch Eisenchlorid grün gefärbt [2] wurde und bei der

---

1 Vergl. Ferd. Tiemann und W. Will Berl. Ber. XIV, S. 961.

2 Der weingeistige Auszug dieser Rinde wurde durch Fe_2Cl_6 graublau gefällt, er enthielt Gallussäure und keine Ellagsäure.

Analyse Zahlen lieferte, die der Formel $C_{20}H_{20}O_9$ entsprechen. Letztere zeigt bei dem gleichen Sauerstoffgehalte, wie er der zuerst besprochenen Gerbsäure zukommt, ein Plus von C_3H_4. Ohne hierauf an dieser Stelle näher einzugehen, will ich vorerst die Darstellung der neuen Gerbsäure, ihre Eigenschaften und ihre Derivate besprechen.

Da die neue Gerbsäure den Essigäther während des Abdestillirens ebenfalls in seine Componenten zu zerlegen im Stande ist, so wählte ich zur Darstellung als Lösungsmittel weingeisthaltigen Äther zum Ausschütteln, welcher jedoch nicht nur die Gerbsäure, sondern auch das Phlobaphen in geringer Menge aufnimmt. Die Darstellung der reinen Gerbsäure wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Das gepulverte Rindenparenchym wurde mit 20% Weingeist erschöpft und dem filtrirten Auszuge so viel Äthyläther zugesetzt, dass über jenem nach dem Umschütteln eine mehrere Centimeter hohe Ätherschicht zu stehen kam. Letztere wurde abgehoben und der Äther abdestillirt. Diese Operation wurde dann so oft wiederholt, bis Benzol, mit einer Probe des Destillationsrückstandes geschüttelt, kein grünes Harz mehr aufnahm. Von jetzt an wurden die Rückstände der Destillation besonders aufbewahrt und die ersteren, welche neben Gerbstoff Harz in Weingeist gelöst enthalten, mit so viel Wasser verdünnt, dass hauptsächlich nur letzteres niederfiel, von welchem dann abfiltrirt wurde. Das noch im Filtrat gelöste Harz wurde durch Ausschütteln mit Benzol gänzlich entfernt und alle harzfreien Lösungen der Gerbsäure vereinigt, welche, um das in kleiner Menge vorhandene Phlobaphen auszuscheiden, mit gewässertem Weingeist verdünnt und so lange vorsichtig in kleinen Portionen mit Bleiessig versetzt wurden, bis eine abfiltrirte Probe mit dem letzteren einen gelben Niederschlag gab. Das Ganze wurde dann filtrirt und mit weingeisthaltigem Äther so lange ausgeschüttelt, als noch Gerbsäure von diesem gelöst wurde. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand auf dem Wasserbade abgedampft und im Trockenkasten unter häufigem Umrühren die Gerbsäure bei 100—105° vollends ausgetrocknet. Die von der Gerbsäure befreite Flüssigkeit wurde zur Gewinnung des Phlobaphens und der übrigen Bestandtheile des Auszuges abgedampft.

Die so gewonnene Gerbsäure ist ebenfalls amorph, von röthlich weisser Farbe und zeigt dieselbe Löslichkeit in Wasser, Äther und Weingeist, wie die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$; gibt, wie diese, in ihrer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, unterscheidet sich aber, wie schon oben erwähnt, von derselben dadurch, dass sie in verdünntem Weingeist gelöst auf Zusatz von wenig Eisenchlorid im ersten Momente bläulich grün, kurz darauf intensiv grün gefärbt erscheint. Fügt man eine Sodalösung hinzu, so geht die intensiv grüne Farbe in Blau und auf weiteren Zusatz desselben Reagens in Roth über. Anderseits bildet sich in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Flüssigkeit in kurzer Zeit ein grüner Niederschlag, der sich auf ferneren Zusatz von Eisenchlorid wieder löst, wobei die Lösung etwas lichter wird, eine olivengrüne Farbe annimmt, kurz, sich ganz genau wie eine Lösung von Gallussäure gegen Eisenchlorid verhält. Die Gerbsäure fängt bei 124° an, Wasser zu verlieren, schmilzt bei 140° und wird unter Verlust von mehr Wasser wieder fest, wobei sie jetzt braunroth gefärbt erscheint und bei der Verbrennung Zahlen gibt, welche mit denjenigen übereinstimmen, die das aus der Rinde gewonnene Phlobaphen liefert. Überhaupt lassen sich aus der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ die gleiche Anzahl von Anhydriden mit denselben Eigenschaften auf ähnliche Weise darstellen, wie aus der Säure $C_{17}H_{16}O_9$, so dass ich in dieser Hinsicht auf meine frühere Untersuchung verweisen kann. Nur über die Bereitung des zweiten und vierten Anhydrids habe ich Folgendes zu ergänzen. Ersteres wurde hergestellt, indem man das erste Anhydrid (Phlobaphen) mit im Verhältniss von 1:12 verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade kochte, den nach dem Erkalten abgeschiedenen braunrothen Niederschlag sammelte, hinreichend auswusch und hierauf mit 90% Weingeist in der Kälte behandelte, welcher das zweite Anhydrid auflöst und das etwa vorhandene vierte Anhydrid ungelöst zurücklässt. Zur Darstellung des vierten Anhydrids löste ich entweder Gerbsäure allein, oder Phlobaphen, oder auch ein Gemisch von beiden in 20% Weingeist und erhitzte die filtrirte Lösung nach Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure, dass im Ganzen etwa 25% SO_4H_2 in der Lösung enthalten waren, in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130—140° vier Stunden lang. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt jedesmal aus einer wasser-

klaren Flüssigkeit und aus einem braunen Niederschlag, indem aller Gerbstoff in das vierte Anhydrid verwandelt worden war. Nachdem der auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag getrocknet wurde, löste er sich weder in Weingeist, selbst nicht in kochendem, noch in Ätzalkalien; daher kann kein Hydroxyl mehr in dieser Substanz vorhanden sein.

In folgender Übersicht sind die Belege der Analysen von der Gerbsäure und ihrer vier Anhydriden aufgezeichnet. Man ersieht daraus, dass sich die gefundenen Zahlen denjenigen der Formel $C_{20}H_{20}O_9$ viel besser anpassen, als den aus der Formel $C_{20}H_{22}O_9$ berechneten, mit welchen namentlich die gefundenen Zahlen für Wasserstoff differiren.

Gerbsäure:

I. 0·2543 Grm. lieferten 0·5521 Grm. CO_2 und 0·1159 Grm. H_2O.
II. 0·2330 „ „ 0·5028 „ „ „ 0·1034 „ „
III. 0·3006 „ „ 0·6565 „ „ „ 0·1365 „ „

Die Substanz wurde jedesmal bei 100—105° getrocknet.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_9$	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}O_9$
		I	II	III	
C....	59·11	59·21	59·10	59·56	59·40
H....	5·42	5·06	4·95	4·96	4·96

Erstes Anhydrid (Phlobaphen):

I. 0·2442 Grm. lieferten 0·5440 Grm. CO_2 und 0·1101 Grm. H_2O.
II. 0·2626 „ „ 0·5842 „ „ „ 0·1190 „ „
III. 0·2780 „ „ 0·6170 „ „ „ 0·1255 „ „

I. Aus der Rinde bereitetes Phlobaphen, bei 120—125° getrocknet.

II. Ebenfalls so gewonnen und getrocknet.

III. Aus bei 139—140° getrockneter Gerbsäure.

	Berechnet für $C_{40}H_{42}O_{17}$	Gefunden			Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{17}$
		I	II	III	
C....	60·46	60·75	60·66	60·53	60·76
H....	5·28	5·00	5·03	5·01	4·80

Zweites Anhydrid:

I. 0·2191 Grm. lieferten 0·4972 Grm. CO_2 und 0·0950 Grm. H_2O.
II. 0·2340 „ „ 0·5326 „ „ „ 0·0975 „ „

Die nach der oben erwähnten Vorschrift bereitete Substanz wurde bei 125° ungefähr getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}O_{16}$	Gefunden		Berechnet für $C_{40}H_{36}O_{16}$
		I	II	
C....	61·86	61·96	62·07	62·18
H....	5·15	4·81	4·63	4·66

Drittes Anhydrid:

I. 0·1715 Grm. lieferten 0·3993 Grm. CO_2 und 0·0723 Grm. H_2O.
II. 0·2366 „ „ 0·5530 „ „ „ 0·1014 „ „

Die Substanz wurde in beiden Fällen durch Kochen von anhydridfreier Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bei 125—130° getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{15}$	Gefunden		Berechnet für $C_{40}H_{34}O_{15}$
		I	II	
C....	63·32	63·49	63·74	63·66
H....	5·02	4·62	4·76	4·50

Viertes Anhydrid:

I. 0·2103 Grm. lieferten 0·5006 Grm. CO_2 und 0·0804 Grm. H_2O.
II. 0·2365 „ „ 0·5653 „ „ „ 0·0928 „ „

Die Substanz, nach der oben mitgetheilten Vorschrift bereitet, wurde bei 125—130° getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{36}O_{14}$	Gefunden		Berechnet für $C_{40}H_{32}O_{14}$
		I	II	
C....	64·86	64·92	65·19	65·22
H....	4·86	4·25	4·36	4·34

10 Grm. Gerbsäure wurden mit Salzsäure von 1·10 spec. Gew. in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130° fünf Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkte man beim Aufblasen der Rohrspitze einen geringen Druck und das ausströmende Gas brannte mit grün gesäumter Flamme. Der Druck und die Menge des ausströmenden Gases waren in diesem Falle relativ geringer, als bei der gleichen Behandlung der Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$. Als hierauf das erste Anhydrid mit Salzsäure von der gleichen Concentration, wie im vorhergehenden Versuche, im Rohre erhitzt wurde, so zeigte sich negativer Druck beim Aufblasen, so dass die Röhre durch Abbrechen der Spitze geöffnet werden musste. Ich schliesse aus diesen zwei Versuchen, dass die Gerbsäure eine oder mehrere Alkyloxylgruppen enthält und dass bei der gleichen Behandlung des Anhydrids kein Alkylchlorid gebildet wird. Letzteres steht im Einklange mit einer Beobachtung, die ich schon in meiner früheren Untersuchung in dieser Hinsicht machte.

Es wurden ferner 90 Grm. Gerbsäure, je 10 Grm. in einer Röhre, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) unter Druck bei 130—140° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde der Inhalt, bestehend aus einer rothgefärbten Flüssigkeit und einer grossen Menge ungelöster Anhydride, filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die rothgefärbte Ätherlösung hinterliess einen Rückstand, in welchem neben amorphem Anhydrid Krystalle zu erkennen waren, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ziemlich farblos erhalten wurden, aber in sehr geringer Quantität, die zu einer Analyse nicht hinreichte. Ich kann von diesen Krystallen nur so viel mittheilen, dass ihre wässrige Lösung durch Eisenchlorid schwarzblau gefällt wurde, überhaupt sich gegen dieses Reagens genau so verhielt, wie eine Gallussäurelösung.[1]

Bei der trockenen Destillation des Phlobaphens, $1\frac{1}{2}$ Kilo, wurden ungefähr 4 Grm. reines Brenzkatechin, 800 Grm. Kohle und 2·5 CC. eines in Kaliumhydratlösung unlöslichen Öls gewonnen, welches einen an ein Terpen erinnernden, unangenehmen Geruch hatte und 72·46% C, 7·11% H enthielt. Diese Zahlen

[1] Ich will hier speciell auf die Verschiedenheit aufmerksam machen, in der Wirkung concentrirterer Schwefelsäure in alkoholischer Lösung (vide pag. 14—15) und verdünnterer in wässriger Lösung.

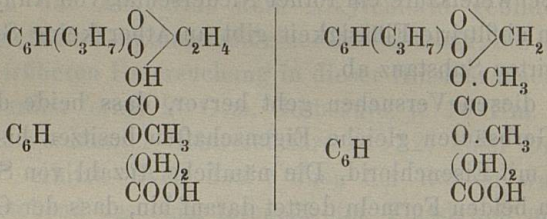
zeigen an, dass hier kein Phenoläther vorliegt. Als das Öl mit übermangansaurem Kali im Wasserbade oxydirt wurde, erhielt man ein Product vom Ansehen eines amorphen Harzes. In Folge dieses Resultates bin ich überzeugt, dass das Öl mit dem Gerbstoff durchaus nicht im Zusammenhange steht, sondern vom Terpenharz herkommt, welches dem der trockenen Destillation unterworfenen Phlobaphen beigemengt war.

Kaliumhydrat färbt eine gelb gefärbte Lösung von Gerbsäure in sehr verdünntem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur allmälig roth bis dunkelroth, wahrscheinlich in Folge von Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, denn die Färbung geht von der Oberfläche der Lösung aus. Kocht man eine wässerige Gerbsäurelösung in Kaliumhydrat anhaltend, so entsteht nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein rother Niederschlag von Anhydrid und die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt an Äther keine Spur einer krystallisirten Substanz ab.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass beide der untersuchten Gerbsäuren gleiche Eigenschaften besitzen bis auf die Reaction mit Eisenchlorid. Die nämliche Anzahl von Sauerstoffatomen in beiden Formeln deutet darauf hin, dass der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ ebenfalls die durch Vereinigung zweier Gallussäuremoleküle entstehende Verbindung $C_{14}H_{10}O_9$, Gallylgallussäure, die, wie oben erwähnt, sieben Hydroxyle enthält, zu Grunde liegt. Die Zahl und das relative Verhältniss der übrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome lassen schliessen, dass sie Alkylgruppen angehören, welche zum Theil den Wasserstoff der Hydroxyle, zum Theil vielleicht auch Wasserstoff in einem der vorhandenen Benzolkerne substituiren. Ja, wenn die Formel $C_{20}H_{20}O_9$ als feststehend angenommen wird — woran nach den bei den Analysen gefundenen Zahlen kein Zweifel übrig bleiben kann — so muss sich unter den substituirenden Gruppen ein Rest C_nH_{2n} befinden.

Die Frage, welche Kohlenwasserstoffreste zur Substituirung dienen, welche Stellung jedem derselben zukommt, lässt sich zur Zeit nicht beantworten, zumal beide Gerbsäuren, wie oben erwähnt, der trockenen Destillation unterworfen — wenigstens bei den Bedingungen, die im Laboratorium gegeben sind — unter Entwicklung von uncondensirbaren Gasen (bis auf die Bildung von wenig Brenzkatechin) gänzlich verkohlen.

Trotzdem drängt sich die Frage vor, ob nicht die aus dem Holz-Öle und Theer gewonnenen Phenole und Phenoläther ihre Existenz den Gerbsäuren verdanken, welche in den bei der Holzessigfabrikation der trockenen Destillation unterworfenen Holzarten enthalten sind. Es wäre möglich, dass bei dieser Destillation Verhältnisse obwalten, bei denen die Phenole und Phenoläther, welche in den, wahrscheinlich auf mannigfaltige Weise substituirt vorkommenden Gallylgallussäuren präexistiren, wenn auch nur zum Theil, conservirt blieben. Unter dieser Voraussetzung könnte man sich z. B. die aus dem Holztheer abgeschiedenen Propylgallussäureäther von der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ herstammend denken, wenn letzterer etwa eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen würde:



Über die Abstammung der Eichenrinden, aus denen die besprochenen zwei Gerbsäuren dargestellt wurden, bin ich nicht im Stande, Authentisches anzugeben.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

III. Abhandlung.

Constitution des Butyrchlorals.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Wir haben in der vorhergehenden Abhandlung[1] die Art und Weise, wie sich die Condensation zwischen zwei Aldehydmolecülen unter Austritt von H_2O vollzieht, auf experimentellem Weg aufgeklärt und auch angegeben, dass es uns gelungen ist, Condensation zwischen zwei verschiedenen Aldehyden (Acetaldehyd und Propionaldehyd) herbeizuführen.

Es schien von Interesse auch die Condensation eines Aldehyds mit einem halogensubstituirten Aldehyd zu versuchen, und zwar haben wir zu diesem Zweck die Einwirkung von Acetaldehyd auf den von Natterer im hiesigen Laboratorium erhaltenen Monochloraldehyd untersucht. Man durfte erwarten zu einem Monochlorcrotonaldehyd zu gelangen dessen Constitution einer der beiden folgenden Formeln entsprechen würde:

I.	II.
CH_3	CH_2Cl
|	|
CH	CH
||	||
CCl	CH
|	|
CHO	CHO

Durch Chloraddition müsste dann ein Körper von der Zusammensetzung des Butyrchlorals entstehen, der mit dem bekannten entweder identisch oder isomer sein konnte.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1883 p. 10. oder Sitzgsber. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. 87. — p. 110 (Jännerheft 1883).

Wir haben für die Condensation den Monochloraldehyd in Form des schön krystallisirten rein weissen Hydrates

$$C_2H_3ClO + {}^1/_2H_2O$$

angewandt und etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd im zugeschmolzenen Rohr darauf wirken lassen. Als condensirendes Agens konnte die sonst für Aldehydcondensationen von uns verwendete Lösung von essigsaurem Natron natürlich hier nicht verwendet werden, sondern wurde statt derselben eine Spur rauchender Salzsäure benützt, die dem Gemenge der beiden Aldehyde zugesetzt wurde. Die Menge der Salzsäure sowie die Temperatur, auf welche man erhitzt, endlich die Dauer der Einwirkung sind für den Verlauf der Reaction von erheblichem Einfluss. Eine glatt erfolgende Condensation haben wir nicht erreichen können; stets bilden sich schwarze, schmierige nicht flüchtige Körper, deren Menge mit der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und der Menge zugesetzter Salzsäure zunimmt. Als wir in einem Versuch (mit 4 Grm. Monochloraldehydhydrat) mehr als eine Spur Salzsäure in Anwendung brachten, trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Beginn von Reaction ein, insofern sich eine sehr kleine Wasserschicht abschied, die jedoch auch nach mehreren Tagen nicht weiter zunahm. Als wir dann durch $7^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzten, war der Inhalt der Röhre sehr schwarz und dicklich geworden und auf der schwarzen Flüssigkeit schwamm eine bedeutende Wasserschicht.

In einem anderen Versuch, in welchem wir uns nur eines kleinen Tröpfchens conc. Salzsäure bedienten, trat weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei langem Erhitzen auf 40°, dann auf 60° irgend eine sichtliche Reaction ein. Erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 76° bildete sich eine allmählig zunehmende Wasserschicht, doch in dem Masse als sie zunahm, wurde auch die untere Schicht immer schwärzer und dicklicher. Das Gesammtvolum blieb dabei unverändert.

Beim Öffnen der Röhren war kein Druck merklich.

In jedem Falle wurde ihr Inhalt mit Wasserdampf destillirt, wobei anfangs ein Öl, später Wasser überging, das noch etwas von demselben, durch wiederholte Destillation daraus abscheidbaren Öl, ferner, wie die Untersuchung zeigte, Monochloraldehydhydrat,

wahrscheinlich Crotonaldehyd und ausserdem noch höher siedende Substanzen in Lösung hielt. Das gesammte Destillat zeigte einen an Crotonaldehyd erinnernden, doch noch schärferen Geruch. Der Destillationsrückstand bestand aus schwarzen, schmierigen, beim Erkalten pechartig erhärtenden Substanzen, über denen gelbes, etwas trübes, stark grün fluorescirendes Wasser stand.

Das aus dem Destillat gewonnene Öl, das etwas schwerer als Wasser war, ging, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in Kohlensäureatmosphäre destillirt, grösstentheils zwischen 148° und 160° über (der höher siedende Destillationsrückstand, der vielleicht Condensationsproducte des Monochloraldehyds enthalten mochte, wurde nicht weiter untersucht).

Ein constanter Siedepunkt konnte an dem destillirten Öl, das offenbar keine reine Substanz war, nicht beobachtet werden. Es stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die jedoch beim Aufbewahren sich allmählig dunkler färbte, und einen an Crotonaldehyd erinnernden, doch noch stechenderen Geruch besass. Auch die Augen werden beim Arbeiten mit dieser Substanz angegriffen. Eine damit vorgenommene Chlorbestimmung ergab:

0.3047 Grm. mit Kalk geglüht lieferten
0.466 Grm. AgCl, enthalten also 37.83 Proc. Chlor.

Für den erwarteten Monochlorcrotonaldehyd berechnen sich 33.97 Proc. Chlor.[1] Trotz der beträchtlichen Abweichung der Analyse von der Rechnung, ist es doch unzweifelhaft, dass der untersuchte Körper hauptsächlich aus Monochlorcrotonaldehyd besteht. Er ist namlich fähig sich additionell mit Chlor zu verbinden und das Product liefert mit Wasser ein krystallinisches Hydrat $C_4H_5Cl_3O+H_2O$.

0.652 Grm. Substanz, durch kaltes Wasser gekühlt, nahmen beim Durchleiten von trockenem Chlorgas und Verdrängen des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure 0.34 Grm., d. i. 52.15 Proc. Chlor auf.

---

[1] Es ist bemerkenswerth, dass Pinner (Berl. Ber. [1875] p. 1322) unter den Nebenproducten bei der Darstellung des Croton (Butyr)-chlorals ein bei circa 147° siedendes Öl erwähnt, das er für Monochlorcrotonaldehyd hält, das einen höchst stechenden Geruch besitzt, beim Aufbewahren sich dunkler färbt, und in dem er einmal 38.04, ein andermal 38.31 Proc. Cl fand, also fast genau denselben Chlorgehalt, den wir an unserem Condensationsproduct gefunden haben.

0.9704 Grm. Substz. einer anderen Darstelung in gleicher Weise behandelt nahmen 0.5126 Grm. d. i. 52.82 Proc. Chlor auf.

Reiner Monochlorcrotonaldehyd sollte nach der Rechnung 67.94 Proc. Chlor aufnehmen.[1]

Die mit Chlor behandelte farblose flüssige Substanz, die jetzt einen gegen früher veränderten Geruch zeigte, wurde mit Wasser versetzt und verwandelte sich dadurch unter Erwärmung in eine weisse Krystallmasse, welche durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus 70°—80° heissem Wasser von etwas anhängender öliger Substanz befreit und völlig rein erhalten wurde. Eine Chlorbestimmung entsprach der Formel

$$C_4H_5Cl_3O+H_2O,$$

welche 55·04 Proc. Cl fordert.

0.2519 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.5623 Grm. AgCl, enthalten also 55.22 Proc. Cl.

Die erhaltenen Krystalle stimmen nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in allen Eigenschaften mit dem bekannten Butyrchloralhydrat überein und sind zweifellos damit identisch. Wer haben sie direct mit Krystallen verglichen, die wir durch Behandlung mit Wasser aus von Kahlbaum bezogenem Butyrchloral dargestellt haben. Geruch, Verhalten zu Wasser, zu Alkohol (aus dem es nicht krystallisirt), zu Kali (wodurch Dichlorpropylen abgespalten wird) erwiesen sich ganz gleichartig.

Der Schmelzpunkt wurde an beiden Präparaten übereinstimmend bei 74°—74°5 beobachtet, was mit Berücksichtigung aller Correctionen 73°7—74°2 entspricht. Krämer und Pinner

[1] Berechnet man umgekehrt aus der beobachteten Chloraufnahme (im Mittel 52.5 Proc. Chlor) die Menge Monochlorcrotonaldehyd, die in der mit Chlor behandelten Substanz enthalten war und zieht zugleich den gefundenen Chlorgehalt (37.83 Proc.) in Rechnung, so ergibt sich, dass diese Substanz aus 77.27 Proc. Monochlorcrotonaldehyd und 22.73 Proc. eines anderen Körpers zusammengesetzt ist, der selbst 50.95 Proc. Chlor enthält und unfähig ist, Chlor additionell aufzunehmen. Dieser andere Körper, der wie es scheint durch Destillation nicht leicht von Monochlorcrotonaldehyd zu trennen ist, könnte vielleicht Dichlorbutyraldehyd sein, dessen Bildung neben und aus Monochlorcrotonaldehyd durch Anlagerung von HCl leicht zu begreifen wäre und der (in annähernder Übereinstimmung mit obiger Rechnung) 50.35 Proc. Chlor enthält.

geben den Schmelzpunkt bei 78° an. Das Schmelzen ist übrigens von einer wenigstens theilweisen Dissociation begleitet, welche sich durch eine schwache Trübung der geschmolzenen Masse und noch offenbarer dadurch manifestirt, dass die wieder erstarrte Substanzprobe bei neuerlichem und wiederholtem Schmelzen einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Dadurch wird auch die Schmelzpunktbestimmung beeinflusst, so zwar, dass man bei raschem Erhitzen in freilich unsicherer Weise einen höheren, dagegen bei vorsichtigem Erhitzen einen um so niedrigeren Schmelzpunkt findet, je langsamer man die Temperatur ansteigen lässt. Ja wir haben uns überzeugt, dass man schon bei 71° vollständiges Schmelzen herbeiführen kann, wenn man diese Temperatur durch eine Reihe von Stunden constant erhält.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte eine krystallographische Vergleichung der beiden Präparate vorzunehmen und hat sie auch in dieser Beziehung völlig identisch befunden. Da, so viel wir wissen, noch keine Krystallmessungen von Butyrchloralhydrat vorliegen, so dürften die nachstehenden Beobachtungen v. Lang's um so mehr Dank verdienen.

Krystallsystem: rhombisch,

Elemente: $a : b : c = 0.6486 : 1 : 1.1939$,

Beobachtete Formen: (001), (011), (111),

Habitus: tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen (001).

Durch die vorstehenden Untersuchungen kann als erwiesen betrachtet werden, dass aus der Condensation von Acetaldehyd mit Monochloraldehyd ein Chlorcrotonaldehyd hervorgeht, der durch Chloraddition das bekannte Butyrchloral liefert. Dadurch sind neue Anhaltspunkte gewonnen, um die Frage nach der Constitution dieses Körpers endgiltig zur Entscheidung zu bringen. Soviel nämlich auch das Butyrchloral Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, so reichen doch die bisher bekannten Thatsachen nicht aus, um uns erkennen zu lassen, wie und an welche Kohlenstoffatome die Chloratome im Molecül gebunden sind.

Ursprünglich waren Krämer und Pinner, die Entdecker des damals als Crotonchloral bezeichneten Körpers, von der Ansicht ausgegangen, dass er ähnlich dem gewöhnlichen Chloral eine CCl_3-Gruppe enthalten müsse. Später namentlich als seine Zusammensetzung richtig erkannt worden war und die Erkenntniss sich

Bahn brach, dass er wahrscheinlich durch eine Chloraddition entstehe, wurde die angeführte lang festgehaltene Ansicht durch andere Ansichten, die in vorgeschlagenen Formeln für das Butyrchloral ihren Ausdruck fanden, verdrängt und gegenwärtig scheint die, wenn wir nicht irren, zuerst von Pinner und Klein als „wahrscheinlich" aufgestellte Formel $CH_3.CCl_2.CHCl.CHO$, welche auch in die Handbücher von Kolbe-Meyer und Beilstein übergegangen ist, die gewöhnlich angenommene zu sein.

Aus der vorstehend dargelegten Entstehung des Butyrchlorals aus einem Condensationsproduct, dessen Constitution durch die Eingangs angeführten Formeln I oder II ausgedrückt wird, folgt, dass diesem Körper eine der beiden Formeln $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ oder $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CHO$ zukommen muss, welche beide, wie man sieht, von der heute meist angenommenen Formel des Butyrchlorals abweichen. Es spitzt sich nun die Frage dahin zu, ob das Butyrchloral eine intacte CH_3-Gruppe enthält oder nicht. Die experimentelle Antwort auf diese Frage ist leicht zu geben. Wir haben zu diesem Zweck untersucht, ob das Dichlorpropylen, welches durch eine einfache Reaction aus Butyrchloral hervorgeht, bei der Oxydation Essigsäure liefert oder nicht.

Das Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ wurde aus Butyrchloralhydrat durch Kochen mit Soda am Rückflusskühler dargestellt, davon abdestillirt und als constant bei 77° (uncorr.) siedendes Öl erhalten. 1 Grm. davon wurde, nach dem Verhältniss $C_3H_4Cl_2$ auf 30, mit 2.65 Grm. Kaliumbichromat, 3·5 Grm. Schwefelsäure und 25 Cc. Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und durch 48 St. auf 100°, dann noch durch 24 St. auf 130° erhitzt. Die Reaction war auch dann noch nicht ganz beendet, denn die Lösung zeigte noch keine rein grüne Farbe und eine geringe Menge Öl war im Rohr noch wahrzunehmen. Beim Öffnen des Rohr's zeigte sich starker Druck (wohl von CO_2). Die Lösung wurde abdestillirt, das sauere Destillat mit Soda gesättigt und wieder abdestillirt, wobei zuerst Öltröpfchen (wohl von unverändertem Dichlorpropylen) übergingen. Der Destillationsrückstand wurde mit Phosphorsäure angesäuert und abdestillirt, endlich das sauere Destillat durch Digestion mit Silberoxyd in Silbersalz übergeführt, das wir successive in 3 Fractionen krystallisiren liessen. Die Krystalle waren schöne Nadeln vom Aussehen des

essigsauren Silbers und wurden behufs Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Erste Fraction. 0.2166 Grm. lieferten beim Glühen 0.139 Grm. Ag, enthalten also 64.17 Proc. Silber.

Letzte Fraction. 0.2404 Grm. hinterliessen beim Glühen 0.1544 Grm. Ag, enthalten also 64.23 Proc. Silber.

Essigsaures Silber enthält 64.67 Proc. Silber.

Damit ist festgestellt, dass durch Oxydation des Dichlorpropylens Essigsäure und zwar als ein Hauptproduct gebildet wird, und daran knüpft sich der weitere Schluss, dass im Dichlorpropylen wie auch im Butyrchloral eine intacte Methylgruppe enthalten ist.

Für das Dichlorpropylen ist daraus die Constitution noch nicht mit Sicherheit zu entnehmen, denn neben der am nächsten liegenden Formel $CH_3.CH:CCl_2$ bietet sich auch die andere $CH_3.CCl:CHCl$ als möglich dar. Dagegen darf die Constitution des Butyrchlorals als sicher festgestellt betrachtet werden. Sie entspricht der Formel $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ und damit ist zugleich die Constitution der zahlreichen Derivate des Butyrchlorals z. B. des kürzlich von Garzarolli-Thurnlakh daraus erhaltenen Trichlorbutylalkohols, ferner der Trichlorbuttersäure, der Trichlorangelactinsäure u. s. w. aufgeklärt.

Was die Entstehung des Butyrchlorals bei seiner gewöhnlichen Bereitung durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd oder Paraldehyd anlangt, so bieten sich zur Erklärung dieses chemischen Processes gegenwärtig zwei Wege dar. Man kann annehmen, dass der Acetaldehyd zunächst in Crotonaldehyd, dann in Monochlorcrotonaldehyd verwandelt wird (welcher Körper von Pinner im Rohproduct aufgefunden worden und ohne Zweifel mit dem hier beschriebenen Condensationsproduct identisch ist), und dass dann durch weitere Chloreinwirkung der Monochlorcrotonaldehyd in Butyrchloral übergeht, — oder aber man kann die vielleicht nach einfachere Annahme machen, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd zunächst Monochloraldehyd gebildet wird, der kaum entstanden unter dem Einfluss der zugleich frei werdenden Salzsäure sich mit Acetaldehyd zu Monochlorcrotonaldehyd condensirt und dadurch zur Entstehung des Butyrchlorals Gelegenheit gibt, in der Weise wie sie Schritt für Schritt in vorstehender Abhandlung dargelegt ist. Für die zweite Erklärungsweise

spricht die Erwägung, dass erstens Crotonaldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd bisher nicht nachgewiesen ist, und dass zweitens bei Gegenwart von Wasser aus Aldehyd Chloral entsteht, was die vorgängige Bildung von Monochloraldehyd wohl unzweifelhaft macht. Durch die Anwesenheit von Wasser wird nämlich, wie man wohl annehmen darf, die Condensation des Monochloraldehyds mit Acetaldehyd verhindert und so geht dann die Einwirkung des Chlors weiter und verwandelt den Monochloraldehyd in Chloral.

Wir sind mit Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd beschäftigt und hoffen die Frage nach der Entstehungsweise des Butyrchlorals definitiv aufklären zu können.

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass aus der ermittelten Constitution des Butyrchlorals für das oben durch Condensation erhaltene Monochlorcrotonaldehyd die Eingangs aufgestellte Formel I, $CH_3 . CH : CCl . CHO$ sich ergibt und dass demnach bei der Condensation der Sauerstoff des Acetaldehydes auf die dem Chlor benachbarten Wasserstoffatome des Monochloraldehydes eingewirkt hat, dass also auch hier, wie beim Propionaldehyd, die Methylengruppe sich als angreifbarer durch den Aldehydsauerstoff erwiesen hat als die Methylgruppe.

Über αγ-Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsproduct des Monochloraldehyds.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Professors A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Bei Ausführung meiner, vor Jahresfrist veröffentlichten Arbeit „Über Monochloraldehyd“ [1] hatte ich wiederholt Gelegenheit zu beobachten, dass sich Monochloraldehyd bei längerem Erhitzen unter Dunkelfärbung und Abspaltung von Wasser in ein hochsiedendes, äusserst scharf riechendes Öl verwandelt, welchen Umstand ich auch in meiner Publication an mehreren Stellen erwähnt habe.

Es lag nahe, diesen Vorgang den seit Jahren von verschiedenen Forschern mit so günstigen Resultaten untersuchten Aldehydcondensationen anzureihen, so dass der erste Fall einer Condensation eines halogensubstituirten Aldehydes der Methanreihe vorläge, welche Vermuthung durch die im Folgenden wiedergegebene Untersuchung bestätigt wurde.

Darstellung und Eigenschaften des αγ-Dichlorcrotonaldehyds.

Was das Ausgangsmaterial betrifft, so habe ich gefunden, dass sowohl in diesem Fall, als auch bei anderweitigen Reactionen das Hydrat dem wasserfreien Monochloraldehyd vorzuziehen ist, da sich das letztere zu leicht polymerisirt, und so die Reaction zum Stillstande gebracht oder wenigstens verzögert wird. [2]

---

[1] Monatshefte für Chemie (1882), p. 442 ff..

[2] Leider ist es erforderlich, reines Monochloraldehydhydrat zur Condensation zu verwenden, da das, aus Monochloracetal und Oxalsäure gewonnene, rohe, Alkohol und Monochloracetal enthaltende Monochloraldehydhydrat bei Gegenwart von Mineralsäuren oder Salzen schon bei

Zusatz einer fremden Substanz, wie bei den Condensationen der anderen Aldehyde ist nicht unbedingt nöthig, da auch beim Erhitzen von reinem, wasserfreien Monochloraldehyd oder seinem Hydrat die Condensation eintritt, wohl desshalb, weil sich etwas Chlorwasserstoff abspaltet und dieser wasserentziehend wirkt. — Trotzdem füge ich dem zu condensirenden Monochloraldehydhydrat einen Tropfen Schwefelsäure zu, da ich bemerkt habe, dass sich bei Gegenwart einer Spur der letzteren Säure das so beständige (krystallisirte) Polymere des Monochloraldehyds, das stets, wenn auch in geringer Menge, neben den Condensationsproducten entsteht, bei langem Erhitzen auf 100° allmälig in Monochloraldehyd, respective in seine Condensationsproducte umwandelt.

Die wichtigsten Rollen fallen der Temperatur und der Dauer des Erhitzens zu. Bei einer Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die günstigste Temperatur ausfindig zu machen, hat sich gezeigt, dass bei gewöhnlicher Temperatur eine mit etwas Chlorwasserstoff versetzte, concentrirte wässrige Lösung von Monochloraldehyd auch bei monatelangem Stehen keine Veränderung erleidet, dass bei sechstägigem Erhitzen von Monochloraldehydhydrat mit einer Spur Chlorwasserstoff auf 75° fast keine Färbung auftritt, sich wohl Wasser abspaltet, aber so wenig, dass es gelöst bleibt, und sich schliesslich neben viel unverändertem Monochloraldehydhydrat hauptsächlich krystallisirtes Polymeres des Monochloraldehyds vorfindet. Die Bildung des letzteren nimmt dann mit steigender Temperatur ab, doch entstehen auch bei 100° noch geringe Mengen davon. — Schon unter 100° stellt sich der Bildung des zunächst am meisten interessirenden, flüchtigsten Condensationsproductes ein anderer störender Umstand entgegen, nämlich das Auftreten von dunkelgefärbten, nicht unzersetzt siedenden, sonst jedoch ungemein beständigen Producten. Da diese Harzbildung oberhalb 100° sehr rasch zunimmt, empfiehlt sich die Einhaltung einer Temperatur von 100° am meisten. Da ferner bei zu langem Erhitzen reichliche Mengen

---

gewöhnlicher Temperatur noch mehr aber beim Erhitzen durch Wechselwirkung von Alkohol und Monochloraldehyd zur Rückbildung von Monochloracetal Gelegenheit gibt.

vom Harz entstehen, soll man nicht länger als 15 Stunden erhitzen.

Erhitzt man also Monochloraldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure durch 15 Stunden auf 100°, so erhält man eine schwere, dunkelgefärbte ölige Schicht und eine bedeutende, auf jener aufschwimmende wässerige (die letztere nimmt circa ein Drittel des Gesammtvolumens ein); das Gesammtvolum bleibt beim Condensationsvorgang nahezu unverändert. Die wässerige Schicht enthält noch Monochloraldehyd und wird entfernt[1]; die ölige wird sofort nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, wonach sie aus Condensationsproducten und etwas polymerem Monochloraldehyd besteht; sie wird im Vacuum destillirt, wobei höhere, harzartige Condensationsproducte im Rückstand bleiben, während sich in der mit Eis gekühlten Vorlage, in die man zweckmässig etwas Wasser bringt, neben den leichter flüchtigen Condensationsproducten (durch Dissociation des Polymeren entstandenes) Monochloraldehyd ansammelt, das sich im Wasser der Vorlage löst, sowie auch (der Dissociation entgangenes) mitgerissenes Polymeres selber.

Diese Art der ersten, wenn auch unvollständigen Scheidung der entstandenen Producte hat sich als praktischer erwiesen als die Destillation des Rohproductes mit Wasserdampf, da, um die flüchtigeren Condensationsproducte zugleich mit dem krystallisirten Polymeren (welch' letzteres in reinem Zustande mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig ist,) aus dem dicken, harzreichen Öl herauszutreiben, sehr langes Durchleiten von Wasserdampf von Nöthen ist, was um so misslicher, als gerade das zunächst zu erhaltende, erste Condensationsproduct durch heisses Wasser langsam eine von Schwarzfärbung begleitete Zersetzung erleidet.

Das nach Obigem erhaltene Öl wird zur Entfernung von eventuell gelöstem Monochloraldehyd nochmals mit Wasser gewaschen, dann durch längeres Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd im Vacuum und bei gelinder Erwärmung getrocknet und im Vacuum (im Kohlensäurestrom) fractionirt, wobei man

---

[1] Aus dieser wässerigen Schicht und aus den Waschwässern der öligen kann man durch Ausschütteln mit Äther, unter gleichzeitigem Sättigen mit Natriumsulfat, Monochloraldehydhydrat zurückgewinnen.

alsbald eine bei 86—87° siedende Hauptfraction erhält, während unter dieser Temperatur Nichts, oberhalb derselben erst von 130° an (bis ca. 150°) eine kleine Menge eines dicken Öles überdestillirt. Jene bei 86—87° siedende Hauptfraction bildet den Gegenstand der folgenden Untersuchung.

Die auf eben beschriebene Weise erhaltene Substanz vom Siedepunkt 86—87° bei 18 Mm. Druck, welcher Siedepunkt bei verschiedenen Arten der Reinigung sich stets gleich blieb, stellt eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, gleich nach der Destillation wasserhelle sonst gelbgefärbte Flüssigkeit dar, bei — 30° nicht viel dicker werdend, in Kohlensäureschnee glasartig erstarrend, von sehr scharfem Geruch, nahezu unlöslich in Wasser, bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzungserscheinungen destillirend.

Diese Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0·2022 Grm. davon lieferten (mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt) 0·2615 Grm. CO_2 und 0·056 Grm. H_2O.

II. 0·2059 Grm. (mit Kalk geglüht) gaben 0·4195 Grm. AgCl.

III. 0·2373 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0·307 Grm. CO_2 und 0·0687 Grm. H_2O.

IV. 0·2017 Grm. lieferten 0·4145 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_4Cl_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	35·26	—	35·27	—	34·53
Wasserstoff	3·06	—	3·20	—	2·88
Chlor	—	50·36	—	50·81	51·08
Sauerstoff	—	—	—	—	11·51
					100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen genügend mit denen überein, die ein Körper verlangt, der aus dem Monochloraldehyd dadurch entstanden ist, dass je zwei Moleküle ein Molekül Wasser abgespalten haben.

Nach der Theorie der Atomverkettung und nach Analogie mit den Condensationen anderer Aldehyde ist für dieses Conden-

sationsproduct nur eine Structurformel möglich, nämlich die des αγ-Dichlorcrotonaldehyds:

$$CH_2Cl$$
$$CH$$
$$\cdot\cdot$$
$$CCl$$
$$\cdot$$
$$CHO$$

Und wirklich lassen sich die in dieser Abhandlung vorzubringenden Thatsachen nach keiner anderen Formel deuten; in dieser jedoch finden sie ihren klaren und vollständigen Ausdruck.

Die Aldehydnatur der Substanz gibt sich durch die starke Silberreduction beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung kund, sowie durch die beim Kochen mit Kalilauge auftretende Rothfärbung und Harzabscheidung, durch die Absorption von Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Säurebildung, endlich durch die Fähigkeit sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, welch' letztere Reaction weiter unten näher dargelegt wird.

Die in obiger Formel gezeichnete doppelte Bindung soll andeuten, dass sich an den Körper additionell Brom und Chlorwasserstoff anlagern, und zwar an ein Molekül genau ein Molekül der genannten Substanzen. Die daraus hervorgehenden neuen Körper sollen ebenfalls beschrieben werden.

Dass Kohlenstoffbindung zwischen den beiden zusammengetretenen Monochloraldehydmolekülen statt hat, wurde durch die Reduction bewiesen; für die Stellung der beiden Chloratome und die Lage der doppelten Bindung waren die bei energischer Oxydation auftretenden Zerfallsproducte bestimmend.

Reduction des αγ- Dichlorcrotonaldehyds.

Das Dichlorcrotonaldehyd wurde nach derjenigen Methode reducirt, welche Lieben und Zeisel als die für Crotonaldehyd und Butylchloral geeignetste erkannt haben.

Demnach wurden 5 Grm. Dichlorcrotonaldehyd in 150 Grm. 60 procentiger Essigsäure gelöst, 30 Grm. feiner Eisenfeile dazugebracht und unter häufigem Umschütteln vier Wochen stehen gelassen. Dann wurde mit ca. 2 Volumina Wasser verdünnt und

zur Hälfte abdestillirt, wobei anfänglich zugleich mit Wasser ein leichtes Öl überging, welches abgehoben wurde und aus der wässerigen Schicht des Destillates durch eine Reihe von partiellen Destillationen einen kleinen Zuwachs erfuhr.

Das Öl wog 3 Grm., war nahezu chlorfrei und wurde mit dem halben Volum Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei die Natriumbisulfitlösung entfärbt wurde, hingegen keine merkliche Erwärmung eintrat und das Volum des Öles sich kaum verminderte.

Die Bisulfitschicht wurde mit überschüssiger Sodalösung versetzt, ohne dass Aldehydgeruch auftrat; als jedoch destillirt wurde, trat Letzteres sofort ein und es sammelten sich im Destillat einige leichte Öltröpfchen an. Die wässerige Lösung dieses Öles reagirte neutral, reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, nahm beim Verweilen an der Luft alsbald saure Reaction und den Geruch von Buttersäure an. Diese Öltröpfchen waren wohl (Normal)-butyraldehyd.

Der in Natriumbisulfitlösung unlösliche Theil des ursprünglichen Öles wurde mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und zur Hälfte abdestillirt. Zum klaren wässrigen Destillat, dessen erste Antheile ein Öl enthalten hatten, wurde unter Umschütteln so lange Brom zufliessen gelassen, als noch Entfärbung eintrat, wozu 2·342 Grm. Brom nöthig waren. (Unter der Annahme, dass das Brom sich an Crotonylalkohol angelagert hat, waren 1·05 Grm. des letzteren vorhanden gewesen.)

Hierauf wurde durch 40 Stunden auf 100° erhitzt, dann zur Hälfte abdestillirt:

Ins Destillat ging Anfangs ein leichtes, roth gefärbtes Öl von Crotonaldehydgeruch, das abgehoben wurde; aus der wässerigen Schicht konnte durch fortgesetztes partielles Destilliren zuletzt unter Zusatz von Pottasche noch Etwas von dem Öl gewonnen werden. Dieses Öl (1·1 Grm.) wurde mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei kaum merkliche Erwärmung eintrat und das Volum des Öles sich ein wenig verringerte. Die Bisulfitschicht wurde entfernt, das Öl mit etwas Kochsalzlösung gewaschen, mit geglühter Pottasche getrocknet und destillirt. Beinahe Alles ging von 115—119° über, während reiner Normalbutylalkohol bei 116·88° siedet. Da die Reindarstellung von Alkoholen,

besonders in kleiner Menge Schwierigkeiten bietet, wurde das wasserhelle, alkoholisch riechende Destillat durch 22stündiges Erhitzen mit 6 Grm. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in das Bromid übergeführt. Das letztere schwamm auf der Bromwasserstoffsäure als farbloses Öl auf, in einer dem angewandten Alkohol entsprechenden Menge. Es wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es destillirte nahezu vollständig bei 100°. Reines Normalbutylbromid hat den Siedepunkt 99·88°.

0·1839 Grm. des Destillates lieferten 0·2532 Grm. AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_9Br
Brom	58·56	58·39

Ein Hauptproduct der Reduction des αγ-Dichlorcrotonaldehyds ist also Normalbutylalkohol.

Der Rückstand von der Destillation der durch die Brombehandlung des Alkoholgemenges und nachträgliches langes Erhitzen mit Wasser erhaltenen, wässerigen Flüssigkeit wurde von etwas Harz abfiltrirt, zur Entfernung des Bromwasserstoff mit überschüssigem Bleioxyd in der Wärme digerirt, eingedampft, der Abdampfungsrückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der syrupöse Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entbleiet, das Filtrat vom Bleisulfid aufgekocht, mit essigsaurem Silber in geringem Überschuss versetzt, vom Bromsilber abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und am Wasserbade unter öfterem Erneuern des Wassers eingedampft. Es hinterblieb eine sehr dicke Flüssigkeit von süssem Geschmack — Butenylglycerin.

Das andere Hauptproduct der Reduction ist demnach Crotonylalkohol, der durch die Behandlung mit Brom und Wasser Butenylglycerin geliefert hat. (Lieben und Zeisel[1])

Das erste Condensationsproduct des Monochloraldehyds liefert also bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure dieselben Producte wie Crotonaldehyd und Butylchloral, ein Beweis, dass seine Constitution denen der beiden zuletzt genannten Aldehyde

[1] Monatshefte I. 832 ff.

analog sein muss. In vollster Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung steht seine oben aufgestellte Coustitutionsformel, die es als $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd darstellt.

Oxydation des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds mittelst rauchender Salpetersäure.

3 Grm. Dichlorcrotonaldehyd wurden in 15 Grm. rauchender Salpetersäure gelöst, wobei trotz Kühlung energische Reaction stattfand. Nach einer Woche (als sich in den letzten 24 Stunden keine rothen Dämpfe mehr entwickelt hatten) wurde ein kleiner Theil ohne Weiteres mit Wasser verdünnt, wodurch ein Tropfen Chlorpikrin gefällt wurde; die wässerige Lösung gab mit ammoniakalischem Gypswasser einen reichlichen Niederschlag, der alle Eigenschaften von oxalsaurem Calcium besass.

Bei der theilweisen Destillation der Hauptmenge entwichen massenhaft rothe Dämpfe und viel Kohlendioxyd; das Destillat enthielt eine kleine Menge Chlorpikrin, dessen Auftreten ich auch bei der Oxydation des Monochloraldehyds mit Salpetersäure beobachtet habe.[1] Der bei 120° (Thermometer im Dampf) bleibende Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystallmasse roch nach Monochloressigsäure, zerfloss an der Luft und enthielt noch Oxalsäure und Salpetersäure; sie wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure über Ätznatron und Schwefelsäure wieder eindunsten gelassen. Dann wurde in Wasser aufgenommen, mit verdünntem Barytwasser genau neutralisirt, vom oxalsauren Baryum abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen, der undeutlich krystallinische Rückstand zu einem weissen Pulver zerrieben und über Schwefelsäure bis zur Annahme eines constanten Gewichtes gestellt. Es blieb nahezu ein Gramm des Baryumsalzes.

0·4246 Grm. davon gaben nach Carius analysirt 0·3452 Grm. AgCl und 0·2856 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_2ClO_2)_2Ba + H_2O$
Chlor	20·11	20·76
Baryum	39·54	40·06

[1] Monatshefte (1882), p. 457.

Die gefundenen Werthe stimmen genügend auf das mit einem Molekül Wasser krystallisirende Baryumsalz der Monochloressigsäure.[1]

Bei energischer Oxydation zerfällt also das Condensationsproduct in Oxalsäure und Monochloressigsäure, was unter der Annahme der für das Condensationsproduct aufgestellten Constitutionsformel leicht verständlich ist:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CCl \\ | \\ CHO \end{array} + 2O_2 + H_2O \text{ geben } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \\ | \\ CO.OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} + ClH$$

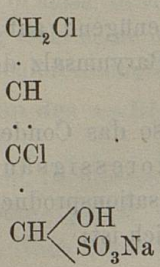
Der Chlorwasserstoff liefert mit Salpetersäure freies Chlor, das die theilweise Umwandlung der Monochloressigsäure in Chlorpikrin bedingt.

Natriumdisulfitverbindung des αγ-Dichlorcrotonaldehyds.

4 Grm. Dichlorcrotonaldehyd wurden mit 2 Volumina einer concentrirten Natriumbisulfitlösung (vom spec. Gew. 1·37) geschüttelt, wobei unter Erwärmung (wesshalb mit Wasser gekühlt wurde) vollständige Lösung eintrat und sich alsbald Krystalle ausschieden, die sich beim Erkalten vermehrten und das Ganze in eine compacte Masse verwandelten. Nachdem das Röhrchen über Nacht bei 0° gestanden, wurden die Krystalle aufs Filter gebracht, abgesaugt und zwischen kalkfreiem Filtrirpapier gepresst. Auf diese Weise wurden 6 Grm. eines weissen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Pulvers erhalten, dem, wie die Analyse und die folgenden Reactionen beweisen, die Formel:

---

[1] In die Arbeit R. Hoffmann's „über Monochloressigsäure" (Ann. Chem. Pharm. 102, p. 10) und daraus in die chemischen Handbücher hat sich ein Versehen eingeschlichen, indem für monochloressigsaures Baryum 2 Mol. H_2O angegeben werden, trotzdem dass der für Baryum gefundene, wie auch der, dort angegebene, berechnete Werth auf 1 Mol. H_2O stimmen



mit 3 oder 4 Mol. Krystallwasser

zukommt.

I. 0·4853 Grm. davon gaben nämlich, nach Carius behandelt, 0·4495 Grm. AgCl und 0·3608 Grm. $BaSO_4$.

II. 0·4125 Grm. mit Kalk geglüht, lieferten 0·3745 Grm. AgCl.

III. 0·5664 Grm. gaben, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0·1452 Grm. Na_2SO_4.

Hieraus ergeben sich die Atomverhältnisszahlen:

$$S : Cl : Na = 1 : 2·02 : 1·12$$

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_4Cl_2O + SO_3NaH$	
	I.	II.	III.	$+ 3H_2O$	$+ 4H_2O$
Chlor	22·91	22·44	—	23.9	22·53
Schwefel	10·19	—	—	10·77	10·15
Natrium	—	—	8·29	7·74	7·30

Versetzt man eine wässerige Lösung der analysirten Natriumbisulfitverbindung mit Sodalösung, so tritt in der Kälte nur schwache Reaction ein; erwärmt man jedoch, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, sonst tritt aber kein Geruch auf; bei der partiellen Destillation geht dann ins Destillat nur Wasser, während der gelbgefärbte Rückstand Natriumchlorid und Natriumsulfit enthält. Dieser Rückstand entfärbt sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure und gibt, am Platinblech eingedampft, eine klebrige Salzmasse, die beim weiteren Erhitzen schmilzt und sich unter Verkohlung und Entwickelung eines scharfen, an organische Schwefelverbindungen erinnernden Geruchs stark aufbläht, neben anorganischem Salz eine leicht verglimmende Kohle hinterlassend.

Das Auftreten von Natriumchlorid und einer fixen, schwefelhältigen organischen Verbindung findet eine Erklärung, wenn

man annimmt, dass die Soda zuerst die Natriumdisulfitverbindung thatsächlich zerlegt, das frei gemachte Dichlorcrotonaldehyd sich aber sofort mit Natriumsulfit unter Bildung von Natriumchlorid und des Natriumsalzes einer Aldehydsulfonsäure umsetzt.

Diese Annahme gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, dass eine concentrirte Lösung der Natriumbisulfitverbindung bei Zusatz von Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefeldioxyd quantitativ das Dichlorcrotonaldehyd abspaltet, wohl desshalb, weil durch die Umwandlung des Natriumsulfits in Natriumsulfat die Möglichkeit einer weiteren Reaction benommen wird.

Bromadditionsproduct des αγ-Dichlorcrotonaldehyds und sein Hydrat.

In 0·5363 Grm αγ-Dichlorcrotonaldehyd wurde unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln solange Brom zufliessen gelassen, bis keine Entfärbung mehr eintrat, was nach einem Zusatz von 0·5975 Grm. Brom der Fall war, während die Theorie für die Vereinigung von je einem Molekül Dichlorcrotonaldehyd mit einem Molekül Brom 0·617 Grm. Brom verlangt.

Das so erhaltene Product enthält keinen Bromwasserstoff, ist schwach gelb gefärbt, lässt sich ohne Zersetzung beliebig lang aufbewahren; sein Geruch ist wenig verschieden von dem des Dichlorcrotonaldehyds, bei — 30° wird es sehr dicklich, bei — 78° erstarrt es glasartig.

Diesem Körper kann nach der Bildungsweise nur die Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ . \\ CHBr \\ . \\ CClBr \\ . \\ CHO \end{array}$$

zukommen, wonach er als αγ-Dichlor-αβ-dibrom-(normal)-butyraldehyd aufzufassen ist.

Beim Schütteln mit einer concentrirten Natriumdisulfitlösung tritt sehr starke Erwärmung und Abscheidung einer krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Natriumdisulfitverbindung ein.

Wird das Bromadditionsproduct mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, so findet nur mässige Erwärmung und kaum merkliche Lösung statt; gleichwohl erstarrt das Öl bald zu einer weissen, compacten Krystallmasse.

Diese Krystalle können durch Anreiben mit Wasser, Absaugen, Pressen zwischen Filtrirpapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Äther leicht rein gewonnen werden.

0·4863 Grm. davon gaben 0·2683 Grm. CO_2 und 0·0988 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4Cl_2Br_2O + H_2O$
Kohlenstoff	15·05	15·14
Wasserstoff	2·24	1·89

Demnach liegt das Hydrat des Bromadditionsproductes vor; dasselbe ist luftbeständig, von schwachem, melonenartigen Geruch, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Äther. Bei 72° (nicht scharf) schmilzt es zu einer trüben Flüssigkeit; die Trübung nimmt beim weiteren Erhitzen (bis 85°) zu, beim Erkalten wieder ab und verschwindet bei ca. 70°; die klare Flüssigkeit erstarrt wieder bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit. Dieses Verhalten beweist, dass sich das Hydrat des Bromadditionsproductes schon bei seinem Schmelzpunkte in seine Componenten spaltet.

Wenn man die wässerige Lösung des Bromadditionsproductes mit Kalilauge oder Sodalösung versetzt, so scheidet sich sofort ein schweres Öl von petroleumartigem Geruch ab unter gleichzeitiger Bildung von Halogenmetall und ameisensaurem Salz beim Erhitzen verändert sich der Geruch. — Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich das Bromadditionsproduct gegenüber wässrigen Alkalien und Alkalicarbonaten ähnlich verhält, wie Chlora und Butylchloral, dass sich unter Abspaltung der CO-Gruppe und von Brom- oder Chlorwasserstoff ein halogensubstituirtes Propylen oder Allylen bildet.

Chlorwasserstoffadditionsproduct des αγ-Dichlorcrotonaldehyds.

Leitet man durch αγ-Dichlorcrotonaldehyd bei 0° einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff, so tritt Absorption des letzteren und sich immer steigernde Verdickung ein. Nach 12-stündigem Durchleiten lässt man die mit Chlorwasserstoff gesättigte, ungemein dicke Flüssigkeit noch zwei Tage stehen, worauf man durch einen Kohlensäurestrom den ungebundenen Chlorwasserstoff verdrängt.

I. 0·9885 Grm. αγ-Dichlorcrotonaldehyd nahmen auf diese Weise 0·2688 Grm. ClH auf, während sich für eine Verbindung von 1 Molekül Dichlorcrotonaldehyd mit 1 Molekül Chlorwasserstoff 0·2595 Grm. ClH berechnen.

II. 12·521 Grm. Dichlorcrotonaldehyd nahmen 3·215 Grm. ClH auf, statt 3·2878 Grm. ClH.

III. 7·023 Grm. nahmen auf 2·062 Grm. ClH statt 1·844 Grm.

IV. 17 Grm. nahmen auf 4·5 Grm. ClH statt 4·46 Grm.

Die so erhaltene Substanz ist ein Trichlor(normal)butyraldehyd, also ein Isomeres des Butylchloral, an das sie auch dem Geruch nach täuschend erinnert; sie ist dicklicher als Butylchloral, erstarrt bei —78° glasartig, entwickelt beim Stehen keine Salzsäure, oxydirt sich nur äusserst langsam an der Luft, ist schwer löslich in Wasser und bildet kein Hydrat. Beim Schütteln mit einer Natriumdisulfitlösung findet Erwärmung und baldige Abscheidung einer Natriumdisulfitverbindung statt.

Es gibt zwei Möglichkeiten für die Art der Anlagerung des Chlorwasserstoff an αγ-Dichlorcrotonaldehyd. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten werde ich in einer späteren Abhandlung entscheiden.

Säure des Chlorwasserstoffadditionsproductes.

Das Chlorwasserstoffadditionsproduct lässt sich leicht in die entsprechende, schön krystallisirende Trichlorbuttersäure überführen.

10 Grm. Chlorwasserstoffadditionsproduct wurden in 20 Grm. rauchender Salpetersäure gelöst, wobei Rothfärbung der Flüssig-

keit und Erwärmung eintrat, wesshalb das Kölbchen sofort mit einem Rückflusskühler verbunden und in kaltes Wasser gestellt wurde. Durch mehrere Stunden entwickelte sich ein regelmässiger Strom von rothen Dämpfen. Nach 24 Stunden wurde die dunkelrothe Flüssigkeit bis zur Hälfte des ursprünglichen Volums abdestillirt (Ölbadtemperatur zuletzt 150°). Im Destillat war ein wenig Chlorpikrin vorhanden; der Rückstand wurde mit zwei Volumina Wasser geschüttelt, wobei ein schweres Öl herausfiel, welches wiederholt mit kleinen Mengen Wasser gewaschen wurde. Die Waschwässer enthielten neben Salpetersäure und Trichlorbuttersäure etwas Oxalsäure und Monochloressigsäure. Das Öl wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung von einigen harzigen Flocken abfiltrit, mit Äther ausgeschüttelt, vom ätherischen Auszug der Äther abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt, wo er sich bald in eine weisse Krystallmasse verwandelte, die zerrieben, zwischen Papier gepresst und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

I. 0·250 Grm. der auf diese Weise erhaltenen Substanz gaben 0·2298 Grm. CO_2 und 0·0594 Grm. H_2O.

II. 0·312 Grm. gaben 0·702 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_5Cl_3O_2$
	I.	II.	
Kohlenstoff	25·08	—	25·07
Wasserstoff	2·64	—	2·61
Chlor	—	55·67	55·61
Sauerstoff	—	—	16·71
			100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen also ausnehmend gut mit den von Trichlorbuttersäure verlangten. Der Umstand jedoch, dass der Schmelzpunkt dieser Säure niemals ganz scharf ist und bei verschiedenen Darstellungen etwas variirt, macht es wahrscheinlich, dass der in Hauptmenge entstandenen Trichlorbuttersäure eine geringe Menge einer isomeren Säure beigemengt ist.

Die analysirten Krystalle schmolzen bei 73—75°, besassen einen scharfen, an Monochloressigsäure erinnernden Geruch; ihre

Lösung wirkte, auf die Haut gebracht, blasenziehend; sie zerflossen beim Anreiben mit Wasser zu einem Öl und lösten sich in beiläufig 20 Theilen Wasser.

Die Mittheilungen über die Derivate des Chlorwasserstoffadditionsproductes und seiner Säure werden demnächst erfolgen.

Zum Schluss will ich bemerken, dass ich unter Anderem auch Ammoniak auf Monochloraldehyd habe einwirken lassen. Für das Studium dieser wie auch anderweitiger Reactionen des Monochloraldehyds erhoffe ich mir ungestörtes Fortarbeiten, indem ich den am Schluss meiner ersten Arbeit „über Monochloraldehyd" ausgesprochenen Vorbehalt wiederhole.

Verhalten der isomeren Bibromcampher gegen Salpetersäure.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Die isomeren Verbindungen $C_{10}H_{14}Br_2O$, der α-Bibromcampher (Schmelzpunkt 61° C.) und der β-Bibromcampher (Schmelzpunkt 115° C.) werden, wie wir bereits gezeigt haben,[1] durch eine geeignete Behandlung mit Natriumamalgam in sauerer Lösung in Campher zurückverwandelt und hiedurch als Camphersderivate charakterisirt. In ihrem Verhalten gegen andere Reagentien erwiesen sich diese Körper jedoch vollständig verschieden.

In der erwähnten Abhandlung war es uns blos darum zu thun, Anhaltspunkte zur Charakterisirung dieser Verbindungen zu geben; zu diesem Zwecke wurden daher die meisten Reactionen nur kurz erwähnt.

Im Folgenden soll das Verhalten des α- und β-Bibromcamphers gegen Salpetersäure eingehender beschrieben werden.

Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromcampher.

Wenn α-Bibromcampher in Partien von etwa 20 Grm. mit dem vierfachen Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure zusammengebracht wird, so löst sich derselbe auf und färbt die Salpetersäure dunkelbraun. Erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, so tritt alsbald eine stürmische Reaction ein; das Gemenge entwickelt unter starkem Schäumen massenhaft rothe Dämpfe von Stickoxyden, freiem Brom, Nitrosylbromür neben

---

[1] Sitzb d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth., Bd. 85, p. 596; Monatshefte f. Chem. 1882, p. 205.

Bromwasserstoff und Kohlensäure.[1] Diese heftige Einwirkung lässt jedoch bald nach; erhitzt man dann auf dem Sandbade, um das Ganze im Kochen zu erhalten, so bemerkt man, dass neben Salpetersäure dunkelgefärbte Tropfen in die Vorlage übergehen, die sich als schwerere Schichte abscheiden. Dabei entweichen noch immer gelbrothe, gasförmige Producte, die Stickoxyde, Bromwasserstoff und Kohlensäure enthalten.

Die Destillation wurde unter öfterem Zurückgiessen der über der dunklen Flüssigkeitsschichte in der Vorlage angesammelten Salpetersäure so lange fortgesetzt, bis keine Öltropfen mehr übergiengen. Auf diese Weise wurden 100 Grm. α-Bibromcampher in fünf Operationen verarbeitet und dabei nachstehende Producte erhalten.

A) Der mit etwas Salpetersäure zurückgebliebene Destillationsrückstand bestand aus einer rothgelben Flüssigkeit von dicker Consistenz, welche sich beim Verdünnen mit Wasser trübt. Um die vorhandene Salpetersäure so viel als möglich zu entfernen, wurde mehrmals mit Wasser abgedampft; dabei hinterblieb zuletzt ein schwach gelblich gefärbter Syrup (65 Grm.), der mit heissem Wasser durch längere Zeit behandelt, sich nur zum Theil löst, während eine dickflüssige Masse (24 Grm.) am Boden des Gefässes abgeschieden wird. Dieselbe ist in Alkohol, Äther etc. leicht löslich, zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff und gibt beim Kochen mit alkoholischem Kali viel Bromkalium neben einer braunen, zähen Substanz.

Wird jedoch dieser in Wasser unlösliche Theil des Destillationsrückstandes mit etwas absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung längere Zeit einer langsamen Verdunstung überlassen, so bilden sich am Boden des Gefässes farblose, nadelförmige Krystalle, die zu Büscheln vereinigt und zum Theil gut ausgebildet waren.

Dieselben wurden so gut wie möglich durch Absaugen von der zähen Mutterlauge getrennt und dann aus verdünntem Alkohol

---

1 Da Kautschuk- und Korkverbindungen zerstört werden, ist es zweckmässig, die Operation in einem Destillationsapparate vorzunehmen, der aus einem hohen Glaskolben besteht, welcher einen aufgeschliffenen Helm mit Kühler trägt.

umkrystallisirt. Dabei haben wir blos etwa 2 Grm. vollständig weisser Krystalle erhalten, die bei 87—88° C. schmelzen, brom- und stickstoffhältig sind, beim raschen Erhitzen verpuffen und sich in Alkalien nicht lösen.

I. 0·2596 Grm. gaben 0·4185 Grm. CO_2 und 0·1250 Grm. H_2O;
II. 0·3570 Grm. gaben 0·5760 Grm. CO_2 und 0·1720 Grm. H_2O;
III. 0·2552 Grm. gaben 0·0740 Grm. AgBr. (mit Ätzkalk);
IV. 0·3000 „ „ 0·0902 „ „ (nach Carius);
V. 0·4165 „ „ 32·8 C.C.N bei 17° C. und 755·9 Mm. Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	43·97	44·00	—	—	— %
H	5·35	5·35	—	—	— „
Br	—	—	12·32	12·79	— „
N	—	—	—	—	9·08 „

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel $C_{24}H_{33}BrN_4O_{12}$, welche verlangt:

C	44·37%
H	5·08 „
Br	12·32 „
N	8·63 „

Nach dieser Zusammensetzung wäre die Substanz kein einfaches Campherderivat; es ist auch nicht ausgeschlossen, dass dieselbe ein Gemenge sei. Bei dem unzureichenden Materiale mussten wir jedoch einstweilen auf die nähere Untersuchung dieses Zwischenproductes verzichten.

Der in Wasser lösliche Theil des Destillationsrückstandes bildete nach dem Abdampfen einen hellgelben, dicken, stark sauren Syrup, der selbst nach längerer Zeit keine Krystalle abschied.

Es wurden nun Versuche gemacht, etwa darin vorhandene Säuren zu isoliren. Die wässerige Lösung mit Ätzbaryt abgesättigt

gab keine Fällung; dagegen mit einem Überschuss des letzteren gekocht, entstand ein gelblicher, körniger Niederschlag, der abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Aus demselben konnte nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther die darin enthaltene Säure gewonnen werden. Der nach dem Abdunsten des Äthers zurückgebliebene Rückstand wurde in wenig heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die farblose Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, schied weisse, kuglige Krystalldrusen ab, die zwischen 125—127° C. allmählig schmolzen und im übrigen Verhalten mit den Eigenschaften der Camphoronsäure[1] $C_9H_{12}O_5$, H_2O übereinstimmen. Ein Theil der Säure in wässeriger Lösung mit überschüssigem Ammon und Chlorbaryum gekocht, gab den charakteristischen Niederschlag von camphoronsauren Baryt.

0·4682 Grm. bei 180° C. getrocknetes Baryumsalz lieferten 0·3847 Grm. $BaSO_4$.

	$C_9H_9ba_3O_5, H_2O$	Gefunden
Ba.....	48·87	48·31%

Die vom camphoronsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde zunächst durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Ätzbaryt befreit, die noch vorhandenen Säuren hierauf mit Bleiessig unter Vermeidung eines Überschusses gefällt, der entstandene weisse Niederschlag durch Decantation mit Wasser gewaschen und schliesslich unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung, ziemlich weit eingedampft, mit Ammoniak neutralisirt, gab beim Kochen mit essigsaurem Kupfer einen voluminösen grünlichen Niederschlag, der ebenfalls abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde.

Um ein klares Filtrat zu erhalten, ist es zweckmässig, die Lösung sammt dem Schwefelkupfer auf dem Wasserbade einzudampfen und erst dann zu filtriren. Die so erhaltene Lösung zur Krystallisation durch Abdampfen concentrirt, lieferte zu Drusen

---

[1] Kachler, Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth., Juliheft 1871. Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, p. 281.

vereinigte Nadeln und Blättchen, die bei 160° C. schmolzen. Sie erwiesen sich als nicht ganz reine Hydrooxycamphoronsäure[1] $C_9H_{14}O_6$ (Schmelzpunkt 164·5° C.), die als solche durch Überführung in das charakteristische bei 170° C. schmelzende saure Ammonsalz $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ erkannt werden konnte.

0·1723 Grm. gaben 0·3214 Grm. CO_2 und 0·0952 Grm. H_2O.

	$C_9H_{14}O_6$	Gefunden
C	49·54	50·87%
H	6·42	6·14 „

Die vom hydrooxycamphoronsauren Kupfer abfiltrirte Lösung gibt beim Versetzen mit Bleiessig einen gelblichen Niederschlag, aus dem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff noch eine braune, nicht leicht krystallisationsfähige Masse von sauren Eigenschaften erhalten wurde, aus welcher sich aber nach langem Stehen ebenfalls krystallinische Hydrooxycamphoronsäure ausschied.

Der in Wasser lösliche Theil der nicht flüchtigen Producte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromcampher, besteht demnach hauptsächlich aus Camphoronsäure neben Hydrooxycamphoronsäure und geringen Mengen einer nicht krystallinischen Substanz.

B) Der flüchtige Theil der Producte, welcher sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromcampher in der Vorlage angesammelt hat, besteht, wie Eingangs schon erwähnt, aus zwei Schichten. Die obere braungefärbte ist Salpetersäure, welche Stickoxyde neben Bromwasserstoff gelöst enthält; die untere schwerere, beinahe schwarze Flüssigkeit entwickelt an der Luft erstickende Dämpfe von Nitrosylbromür.

Beim Vermischen mit Wasser wird das Letztere unter heftiger Reaction zersetzt, wobei eine dunkelbraun gefärbte schwere Schichte zurückbleibt, welche behufs weiterer Reinigung mit Wasserdampf destillirt wurde.

---

[1] Kachler, Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth., 1877. Annal. d. Chem. u. Pharm. 191, p. 143.

Dabei konnte beobachtet werden, dass noch vor Beginn der Destillation im Kühlrohre lange nadelförmige Krystalle entstanden, welche jedoch von den ersten mit dem Wasserdampfe übergehenden Öltropfen gelöst wurden.

Das darauf mit Wasser gewaschene und schliesslich mit salpetersaurem Kalk getrocknete Destillationsproduct (20 Grm.) bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche schwere Flüssigkeit, von stechendem Geruche, die sich am Lichte ziemlich rasch gelb färbt und in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Beim Erwärmen ist selbe nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit concentrirtem Ätzkali oder mit alkoholischem Kali entsteht unter Erhitzung eine gelbe krystallinische Ausscheidung einer Kaliumverbindung.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0·3962 Grm. gaben 0·0856 Grm. CO_2 und 0·0130 Grm. H_2O;
II. 0·3220 Grm. gaben 0·0678 Grm. CO_2 und 0·0118 Grm. H_2O;
III. 0·3844 Grm. gaben 0·5243 Grm. AgBr;
IV. 0·1215 „ „ 13·4 CC N bei 16° C. und 748·7 Mm. Druck.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$CHBrN_2O_4$	$CBr_2N_2O_4$
C	5·89	5·74	—	—	6·49	4·55%
H	0·36	0·40	—	—	0·54	— „
Br	—	—	58·04	—	43·24	60·61 „
N	—	—	—	12·65	15·14	10·61 „

Nach diesem Ergebnisse ist die erhaltene Substanz ein Gemenge.

Um womöglich eine Trennung zu bewerkstelligen, wurde ein Theil im luftverdünnten Raume zu destilliren versucht. Bei einem Drucke von ca. 100 Mm. fängt die Flüssigkeit an unter Braunfärbung gegen 100° C. heftig zu sieden, dabei aber rothe Dämpfe abzugeben, wodurch das Destillat ebenfalls rothbraun gefärbt erscheint. Eine mit diesem Letzteren vorgenommene Brom-

bestimmung ergab 58·02% Br, also denselben Gehalt, wie vor der Destillation. Aus diesem Umstande mussten wir schliessen, dass der bei der Destillation mit Wasserdampf beobachtete krystallinische Körper möglicherweise die Verunreinigung bildet und den höheren Bromgehalt bedingt.

Da, wie bereits erwähnt, aus der fraglichen Substanz mit Ätzkali eine krystallinische Kaliumverbindung entsteht, so versuchten wir solche im reinen Zustande darzustellen, um dann daraus durch Zerlegung mit einer Säure, eine einheitliche Verbindung zu gewinnen. Zu diesem Behufe wurden ca. 100 Grm. des auf die früher angegebene Weise bereiteten flüchtigen Öles in absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung alkoholisches Kali eingetragen. Sofort entstand eine reichliche Ausscheidung des gelbgefärbten krystallinischen Salzes, welche sich gut absetzte. Nachdem durch weiteren Zusatz von alkoholischem Kali kein gelber Niederschlag mehr entstand, wurde nach einigem Stehen das gebildete Kaliumsalz abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Der ablaufende Alkohol ist gelb gefärbt; wird derselbe destillirt, so krystallisirt aus dem Destillationsrückstande noch ein Theil des Kaliumsalzes neben Bromkalium aus. Die davon abfiltrirte letzte alkoholische Lauge mit Wasser verdünnt, scheidet eine schwere Flüssigkeitsschichte ab, in der sich nach einiger Zeit derbe, nahezu farblose Krystalle bilden, die nach dem Pressen zwischen Papier, durch Sublimation gereinigt, den Schmelzpunkt von 93° C. zeigten. Der überdestillirte Alkohol ist farblos und besitzt einen eigenthümlichen, an Aldehyd erinnernden Geruch; beim Vermengen mit einer grossen Menge Wasser entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit erfolgt die Ausscheidung von weissen nadelförmigen Krystallen (ca. 1 Grm.). Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst, hierauf sublimirt und schmolzen dann ebenfalls bei 93° C. Diese Substanz ist mit der eben beschriebenen, im Destillationsrückstande gefundenen, äusserst leicht sublimationsfähigen Verbindung identisch und erwies sich als Tetrabromkohlenstoff.

0·1664 Grm. gaben 0·3742 Grm. AgBr.

	Gefunden	Berechnet für CBr_4
Br.....	95·69	96·38%

Das gewonnene Kaliumsalz ist in Alkohol oder Äther nicht löslich, dagegen löst es sich im Wasser mit intensiv gelber Farbe. Aus der mit kochendem Wasser bereiteten Lösung erscheinen beim Abkühlen gelbe, schön ausgebildete, glänzende Krystalle, während beim Verdunsten der Mutterlauge neben der gelben Kaliumverbindung noch farblose Würfel von Bromkalium in ziemlicher Menge erhalten werden konnten. Nur die ersten Krystallisationen gaben in wässeriger Lösung mit Silbernitrat selbst beim Kochen keine Fällung von Bromsilber, erwiesen sich somit frei von Bromkalium. Beim raschen Erhitzen verpufft die Kaliumverbindung sehr lebhaft; mit verdünnten Säuren zusammengebracht, verschwindet die gelbe Farbe und ein schweres, farbloses Öl wird abgeschieden.

Über die krystallographischen Verhältnisse dieser Kaliumverbindung hatte Herr Oberbergrath Prof. v. Zepharovich die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem : asymmetrisch,

$a : b : c = 0{\cdot}7845 : 1 : 0{\cdot}6619$,

$(bc) = \alpha = 77° 15'$; $oP : \infty P\breve{\infty} = 80° 8'$

$(ac) = \beta = 117° 4'$; $oP : \infty P\bar{\infty} = 115° 54\frac{1}{2}'$

$(ab) = \gamma = 98° 49'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{\infty} = 93° 30'$.

Die angegebenen Winkel liegen im ersten Octanten. Bei wechselnden Habitus wurden beobachtet:

oP; $\infty P'$; $\infty'P$; ∞P^{∞}; ‚$P,\bar{\infty}.P$„; $^1/_2P$,; ‚P; P.“

Die ausgeführten Analysen ergaben folgendes:

I. 0·4691 Grm. gaben 0·0960 Grm. CO_2 und 0·0137 Grm. H_2O;

II. 0·5779 Grm. gaben 0·1235 Grm. CO_2 und 0·0266 Grm. H_2O;

III. 0·4426 Grm. gaben 0·1753 Grm. K_2SO_4;

IV. 0·3680 „ „ 0·1473 „ „

V. 0·2390 „ „ 0·1970 „ AgBr;

VI. 0·3680 „ „ 0·3027 „ „

VII. 0·2978 „ „ 0·2495 „ „

VIII. 0·2560 „ „ 28·6 C. C. N bei 20° C. und 747·3 Mm. Druck.

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C.....	5·58	5·82	—	—	—	—	—	—
H	0·32	0·51	—	—	—	—	—	—
K	—	—	17·78	17·96	—	—	—	—
Br.....	—	—	—	—	35·07	35·00	35·65	—
N	—	—	—	—	—	—	—	12·56

Berechnet für $CKBrN_2O_4$
C... 5·38
K... 17·52
Br .. 35·86
N... 12·55

Die Kaliumverbindung ist somit Monobromdinitromethankalium. Da dieselbe aus der durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromcampher gewonnenen Bromnitroverbindung leicht dargestellt werden kann, halten wir es für wahrscheinlich, dass diese Letztere hauptsächlich aus Monobromdinitromethan $CHBr(NO_2)_2$ besteht und dass demselben Bromkohlenstoff, den wir auf die angegebene Weise isoliren konnten, beigemengt ist. Dadurch erklärt sich auch, dass die bei der Analyse gefundenen Zahlen, mit den für die Verbindung $CHBr(NO_2)_2$ berechneten, nicht übereinstimmen.

Wir glaubten nun durch Zerlegung des Kaliumsalzes die reine Verbindung erhalten zu können. Es wurde desshalb eine wässrige Lösung der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich eine schwere Flüssigkeitsschichte abschied und auch eine geringe Gasentwicklung auftrat. Das von der wässerigen Lösung getrennte Zerlegungsproduct wurde mit Wasser destillirt, hierauf einigemal gewaschen und mit salpetersaurem Kalk getrocknet.

I. 0·718 Grm. gaben 0·1413 Grm. CO_2 und 0·0206 Grm. H_2O;

II. 0·5709 Grm. gaben 0·1090 Grm. CO_2 und 0·0160 Grm. H_2O;

III. 0·2947 Grm. gaben 0·3766 Grm. AgBr.

	Gefunden			Berechnet für $CHBr(NO_2)_2$
	I.	II.	III.	
C.....	5·36	5·21	—	6·49%
H	0·32	0·31	—	0·54 „
Br.....	—	—	54·38	43·24 „

Aus diesen analytischen Daten ergibt sich, dass die aus der Verbindung $CKBr(NO_2)_2$ mittelst Schwefelsäure gewonnene Substanz nicht reines Monobromdinitromethan ist, sondern dass dasselbe eine bromreichere Verbindung enthält, welche sich erst bei der Zerlegung des reinen Kaliumsalzes gebildet hat. Wir haben auch thatsächlich in diesem Producte wieder Bromkohlenstoff nachgewiesen. Wird nämlich dasselbe in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so beschlagen sich die gekühlten Stellen bald mit langen, farblosen, strahlenförmig auslaufenden Krystallen, die als Tetrabromkohlenstoff erkannt wurden.

Dieser Gehalt an Bromkohlenstoff mag auch die Ursache sein, dass sowohl die ursprüngliche aus α-Bibromcampher und Salpetersäure erhaltene, als auch die aus dem reinen Kaliumsalze durch Säuren abgeschiedene Substanz bei der Behandlung mit alkoholischem Kali eine mit Bromkalium gemengte Kaliumverbindung liefert.

Es lag die Vermuthung nahe, dass das Monobromdinitromethan selbst eine Zersetzung unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff erleidet, da die bekannten Chlornitromethanverbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen. Wir versuchten desshalb die Zerlegung des Kaliumsalzes bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung in der Weise vorzunehmen, dass dabei die Anwendung eines Säureüberschusses vermieden und die freiwerdende Substanz jeder weiteren Umsetzung, sei es mit einem Theile nicht zerlegter Kaliumverbindung oder zugefügter Säure, womöglich entzogen werde. Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. des reinen Kaliumsalzes in Wasser gelöst, dann Äther zugegeben und unter Kühlung mit Wasser und fortwährendem Schütteln die zur Umsetzung nöthige, berechnete Menge titrirter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter allmählig zugefügt. Dabei trat mit dem letzten Tropfen der zugesetzten Säure vollständige Entfärbung

der früher gelben, wässerigen Schichte ein. Nachdem die ätherische Lösung abgezogen, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Äther durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade abdestillirt. Sobald dies aber geschehen war, trat bei gleichzeitiger Einwirkung von directem Sonnenlicht eine heftige Zersetzung der zurückgebliebenen Substanz unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein. Beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade sammelten sich im Kühlrohre auch wieder Krystalle von Tetrabromkohlenstoff an.

Wir haben daher neuerdings 5 Grm. des reinen Kaliumsalzes auf die eben angegebene Weise zerlegt, nur dabei den Zutritt von Licht möglichst vermieden. Der Äther wurde unter einer Glocke über Paraffin bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet und schliesslich im Vacuum entfernt. Es blieb dabei eine nahezu farblose, etwas trübe Flüssigkeit zurück, die nach vollständiger Klärung eine geringe Menge Wasser an der Oberfläche abschied, das durch sorgfältiges Abpipettiren entfernt werden konnte. Das so gewonnene Product nahm, trotzdem es immer vor Zutritt des Lichtes nach Möglichkeit geschützt war, ziemlich rasch eine gelbe Farbe an.

I. 0·7391 Grm. gaben 0·1562 Grm. CO_2 und 0·0284 Grm. H_2O;
II. 0·3560 Grm. gaben 0·4474 Grm. AgBr;
III. 0·4060 Grm. gaben 47·5 C. C. N bei 24° C. und 744·7 Mm. Druck.

	Gefunden			Berechnet für $CHBr(NO_2)_2$
	I.	II.	III.	
C	5·76	—	—	6·49%
H	0·43	—	—	0·54 „
Br	—	53·48	—	43·24 „
N	—	—	12·84	15·14 „

Daraus ist zu ersehen, dass man trotz aller Vorsicht bei der Zerlegung der Verbindung $CKBr(NO_2)_2$ mittelst Säuren, nicht reines Monobromdinitromethan erhalten kann; der Grund ist wohl in der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz zu suchen.

Es muss hier erwähnt werden, dass Losanitsch[1] durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin oder Äthylenbromid eine brom- und stickstoffhältige Verbindung bekommen hat, die in alkoholischer Lösung mit wässerigem Kali behandelt, ebenfalls ein gelbes krystallinisches Kaliumsalz von der Zusammensetzung $CKBr(NO_2)_2$ lieferte, welches ohne Zweifel mit der von uns beschriebenen Kaliumverbindung identisch ist. Losanitsch behauptet nun, dass beim Zersetzen desselben mit Säuren unter Gasentwicklung Dibromdinitromethan $CBr_2(NO_2)_2$, allerdings in geringer Ausbeute entsteht; nebenbei aber auch eine weisse, krystallinische, leicht flüchtige, campherartig riechende Verbindung gebildet werde.

Er meint, es sei leicht zu ersehen, dass hiebei mindestens zwei Moleküle des Kaliumsalzes ein Molekül Dibromdinitromethan liefern. Unsere Versuche bestätigen diese Angabe nicht, da wir niemals die Verbindung $CBr_2(NO_2)_2$ erhalten konnten. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die von Losanitsch bemerkte krystallinische, flüchtige Substanz Tetrabromkohlenstoff gewesen sei, welcher wohl auch dem von ihm aus dem Kaliumsalze erhaltenen Producte beigemengt war. Auf diese Weise wäre es zu erklären, dass er bei der Analyse Zahlen erhalten hat, welche mit den für $CBr_2(NO_2)_2$ berechneten gut übereinstimmen.

Auf welche Weise auch die freie Bromnitroverbindung dargestellt wurde, immer konnte darin Tetrabromkohlenstoff nachgewiesen werden, dessenungeachtet war der gefundene Bromgehalt niedriger als der für $CBr_2(NO_2)_2$ berechnete.

Wir gründen hierauf die Ansicht, dass sowohl die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromcampher, als auch die aus der Verbindung $CKBr(NO_2)_2$ dargestellte Substanz hauptsächlich aus Monobromdinitromethan $CHBr(NO_2)_2$ besteht und Tetrabromkohlenstoff enthält; möglicherweise ist auch noch eine andere Verbindung in geringer Menge beigemengt.

Wir haben demnach gefunden, dass bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf α-Bibromcampher, Camphoron-

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XV., 1882, 471. Ber. d. d. chem. Ges., XVI., 1883, 51.

säure, Hydrooxycamphoronsäure und Bromdinitromethan neben Kohlensäure, Bromwasserstoff und Nitrosylbromür als Hauptproducte gebildet werden.

Einwirkung von Salpetersäure auf β-Bibromcampher.

Wie wir bereits in unserer früheren Abhandlung[1] angegeben haben, wird der β-Bibromcampher von Salpetersäure nicht leicht angegriffen und bei der Destillation mit rauchender Salpetersäure hauptsächlich Bibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ gebildet.

Um zu untersuchen, ob nicht neben diesem Körper noch andere Producte entstehen, haben wir diese Reaction mit grösseren Mengen ausgeführt. 50 Grm. β-Bibromcampher wurden auf dieselbe Weise wie der α-Bibromcampher, mit dem Gemenge von concentrirter und rauchender Salpetersäure durch mehrere Tage erhitzt und die abdestillirte Säure öfters ersetzt.

Unter den flüchtigen Producten konnte neben Stickoxyden, Bromwasserstoff, Kohlensäure und geringen Mengen von Nitrosylbromür, kein schweres Öl bemerkt werden. Der Destillationsrückstand bildete nach dem Vermischen mit Wasser zwei Schichten, von denen die untere nahezu fest wurde. Die von dem festen Producte getrennte wässerige Lösung gab nach öfterem Abdampfen mit Wasser, etwa 2 Grm. einer dickflüssigen Masse, die noch Bromwasserstoff enthielt. Dieselbe wurde in ähnlicher Weise, wie der in Wasser lösliche Destillationsrückstand von der Behandlung des α-Bibromcamphers mit Salpetersäure, auf darin etwa enthaltene Säuren untersucht. Dabei konnte jedoch nur etwas Oxalsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Das erwähnte, in Wasser unlösliche krystallinische Product gab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 30 Grm. Bibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$, während nur wenig einer schmierigen Mutterlauge hinterblieb.

---

[1] In dieser Abhandlung ist bei der Angabe der Krystallform des β-Bibromcamphers folgender Druckfehler zu corrigiren: Seite 606, Zeile 12 von oben, lies 0·5206 statt 1·05206; ferner ist auf Seite 612 die Formel der der Campherkohlensäure $C_{22}H_{32}O_6$, statt $C_{20}H_{32}O_6$ zu lesen.

Der nochmals aus einem Gemische von Äther und Alkohol umkrystallisirte Bibrommononitrocampher bildet farblose Nadeln oder Säulchen, die genau bei 130° C. schmelzen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol oder Äther leicht löslich sind.

Über die krystallographischen Verhältnisse stellte uns Herr Oberbergrath Prof. v. Zepharovich folgende Daten zur Verfügung.

„Krystallsystem: rhombisch,

$a : b : c = 0 \cdot 8474 : 1 : 0 \cdot 5684$

Nadeln oder Säulchen nach der Brachyaxe;

Formen: $\infty P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $P\bar{\infty} > \infty P\bar{2}$."

Der Bibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ geht bei der Reduction in Amidocampher $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ über. Es wurde erstere Verbindung in einer Lösung von Eisessig mit Zinn einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, das Product nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, die Lösung mehrmals unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft und dann mit Wasser aufgenommen, wobei etwas unlösliche, nicht krystallinische Substanz zurückblieb. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schieden sich in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle ab. Das daraus gewonnene Platindoppelsalz, wurde in drei Fractionen getheilt. Die beiden ersten enthielten zwei verschieden krystallisirende Substanzen, rothgelbe, körnige Krystalle neben hellgelben sternförmig gruppirten Nadeln. In der letzten Fraction waren nur Spuren der ersten Substanz bemerkbar und bei der Analyse gaben 0·1415 Grm. 0·0396 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet für $2[C_{10}H_{15}(NH_2)O \cdot HCl]PtCl_4$
Pt....27·98	26·05%

Dieses Platindoppelsalz stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von R. Schiff[1] aus dem salzsauren Amidocampher

[1] Gaz. chim. ital. t. X, 1880; Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1880, 1404.

erhaltenen überein. Der etwas zu hoch gefundene Platingehalt rührt von einer geringen Beimengung an Platinsalmiak her, welcher in der ersten Fraction in grösserer Menge vorhanden ist.

Wie wir dies bereits in der eingangs angeführten Abhandlung hervorgehoben haben, wirkt Salpetersäure auf die beiden isomeren Bibromcampher verschieden ein. Während der α-Bibromcampher dabei leicht die aus Campher entstehenden Säuren mit 9 Kohlenstoffatomen und Bromdinitromethan liefert, wobei aber immer Producte einer vollständigen Zersetzung, wie Kohlensäure, Bromwasserstoff etc. auftreten, entsteht aus dem β-Bibromcampher zunächst dessen Nitrosubstitutionsproduct, dass dann weiter durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure, direct in Kohlensäure, Bromwasserstoff etc. zerfällt.

Es wird unsere weitere Aufgabe sein, die aus dem Campher entstehenden Säuren, speciell diejenigen mit 9 Kohlenstoffatomen näher zu untersuchen, um dann im Zusammenhange mit den bereits erhaltenen Resultaten, zu weiteren Anhaltspunkten bezüglich der Constitution dieser Verbindungen zu gelangen.

Über Derivate des Dipyridyls.

Von **Zd. H. Skraup** und **G. Vortmann.**

2. Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie VII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1883.)

Vor einem Jahre haben wir mitgetheilt, [1] dass *m*-Phenylendiamin mit *m*-Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, eine Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ liefert, die wir Phenanthrolin nannten, um eine Ähnlichkeit derselben mit dem Phenanthren anzudeuten, wie sie sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte. Das Phenanthrolin geht nämlich mit Kaliumpermanganat oxydirt in eine zweibasische gut krystallisirte Säure über, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4$ besitzt, für sich erhitzt 1 Mol. CO_2 verliert und in eine einbasische Säure $C_{11}H_8N_2O_2$, als Kalksalz erhitzt aber 2 Mol. CO_2 abgibt und in eine ölige Base $C_{10}H_8N_2$ übergeht, welche wir Dipyridyl nannten und deren Namen wir bei Benennung beider Säuren zu Grunde legten.

Die angeführten Reactionen stehen dem Übergang von Phenanthren in Diphensäure und endlich in Diphenyl also vollständig zur Seite.

Sie schienen uns bemerkenswerth genug, um ähnliche Versuche mit einem zweiten Phenylendiamin auszuführen und haben wir als solches das leichter beschaffbare *p*-Derivat gewählt, statt dem Dinitrobenzol Nitrobenzol verwendet, und gelang es so unschwer eine dem Phenanthrolin isomere Base zu erhalten.

Wir wollen, um Undeutlichkeiten zu begegnen, schon an dieser Stelle erwähnen, dass wir das neue Alkaloïd mit dem Namen Pseudophenanthrolin bezeichnen werden, um die Isomerie

---

[1] Monatshefte III, 570.

mit dem Phenanthrolin aus *m*-Phenylendiamin anzudeuten. Die vielleicht näher liegende Bezeichnung „Paraphenanthrolin" haben Beziehungen zu Pyridinderivaten von im Verlaufe der Arbeit erkannter Stellung ausgeschlossen.

Pseudophenanthrolin.

Käufliches *p*-Nitranilin wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Diamidobenzol verwandelt. Die Überführung ist vollständig, wenn auf 2 Mol. Nitranilin 3 Sn verbraucht sind; durch Eindampfen der Reductionsflüssigkeit erhält man das Zinnchloriddoppelsalz des Phenylendiamin's in fast ungefärbten Krystallen und fast theoretischer Ausbeute, das direct zur Synthese dient.

Zur Darstellung der neuen Base kamen jedesmal 110 Grm. Zinndoppelsalz, 31 Grm. Nitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. englische Schwefelsäure in Anwendung, die in einem Kolben vor dem Rückflusskühler auf dem Sandbad durch 5—6 Stunden bis zum gelinden Sieden erhitzt wurden. Die Reaction ist nach 4 Stunden schon grösstentheils vollendet, dann aber immer ein Theil des Diamins noch unverändert, der die Reindarstellung sehr erschwert, und selbst nach sechsstündigem Kochen nicht vollständig verschwindet. Nach vierstündigem Erhitzen bleiben rund 9, nach sechsstündigem Kochen gegen 2 Grm. Nitrobenzol unverändert nachweisbar, die durch Wasserdampf abgetrieben werden.

Die verdünnte, von Nitrobenzol freie Reactionsflüssigkeit verarbeiteten wir ähnlich, wie es für das Phenanthrolin beschrieben worden ist, dadurch nämlich, dass mit Ätzkali übersättigt und mit alkoholhaltigem Äther oft ausgeschüttelt, dem Äther das Gelöste durch Salzsäure entzogen und die saure Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wurde.

Die nach starker Concentration entstandene Krystallisation ist das Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins vermischt mit dem salzsauren Salz des Phenylendiamins; durch Absaugen, Waschen mit Alkohol wird die braune Mutterlauge entfernt, die eingedampft und mit Alkohol angerührt noch ein bis zwei Anschüsse liefert, die nur mehr wenig Phenylendiaminsalz enthalten.

Das Gemisch der Chlorhydrate kann durch oxydirende Agentien, wie Chromsäure, die das Phenylendiamin zerstören sollten, auf reines Product direct nicht verarbeitet werden, sondern erst dann, wenn die Hauptmenge des Phenylendiamins abgeschieden ist. Dies ist unschwer durch concentrirte Salzsäure zu erreichen, die aus der concentrirt-wässerigen Lösung des Salzgemisches nur das Phenylendiamin niederschlägt. Das Filtrat nach dem Einengen nochmals mit concentrirter Salzsäure behandelt, scheidet noch einen kleinen Rest des Amins ab, und wird nun durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreit, in verdünnter wässeriger Lösung kalt mit der annähernd berechneten Menge von Kaliumbichromat versetzt. Es fallen gelbe bis bräunlichgelbe Blätter des Chromats aus, das nach dem Waschen mit Wasser und Erwärmen mit Ammoniak die freie Base, das Pseudophenanthrolin als bald erstarrendes gelbliches Öl liefert.

Geschieht die Fällung des Chromats kochend, fällt es braun und zersetzt aus, selbst wenn man es fractionell niederschlägt, und liefert sehr dunkel gefärbte Base. Kleinere Mengen vom Gemisch der beiden Chlorhydrate können durch Zufügung von Ammoniak verarbeitet werden — das Pseudophenanthrolin fällt aus, während Diamidobenzol gelöst bleibt — vorausgesetzt, dass rasch und bei möglichstem Luftabschluss gearbeitet wird, indem sonst mit der ausgeschiedenen Base dunkle harzige Substanzen niederfallen, die wieder erst durch Überführung ins Chromat etc. umständlich abgeschieden werden können.

Die in der einen oder anderen Art durch Ammoniak abgeschiedenen Krystalle enthalten Krystallisationswasser, das schon an freier Luft, rascher noch bei 100° entweicht, wobei aber auch ein Theil der Trockensubstanz durch Sublimation entweicht.

Die wasserfreie Substanz destillirt über freier Flamme erhitzt erst über der Thermometergrenze und unzersetzt, wenn sie ganz rein ist. Da sie bei höherer Temperatur ziemlich luftempfindlich ist, empfiehlt es sich das Öl in Kolben aufzufangen, und die Gefässe vor der Destillation mit CO_2 zu fällen.

Wir haben auch bei dieser Synthese ein dem Amin nicht correspondirtes Nitroderivat, und zwar Nitrobenzol angewendet. [1]

---

[1] Siehe u. a. Skraup u. Cobenzl, diese Monatshefte IV, S.

Während nun bei Darstellung des β-Naphtochinolins vermittelst β-Naphthylamin und Nitrobenzol nicht die Spur Chinolin gebildet wird, war dasselbe, wenn auch in kleiner Menge, in unserem Falle nachweisbar. Bei einer Operation haben wir in die alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf eingeblasen, und ein nicht erstarrendes Öl von ausgesprochenem Chinolingeruch erhalten, das mit Äther gesammelt, getrocknet und nach Entfernung des Äthers über freiem Feuer destillirt, jedoch zwischen 220—260° uncorr. destillirte, ohne dass der Thermometerfaden irgendwo länger stehen blieb. Die geringe Menge (etwa 4 Grm.) machte ein Ausfractioniren unmöglich. Aus der Fraction 220—230° wurde ein Platinsalz bereitet, das der Chinolinverbindung ganz ähnlich aussah, aber weniger Platin enthält, als sich für diese berechnet.

0·2602 Grm. verloren bei 100° 0·0148 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0674 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
H_2O....	5·1	5·6
Pt....	27·7	25·9

Trotzdem glauben wir behaupten zu können, dass Chinolin vorlag, das aber mit einem hochsiedenden Körper von grösserem Moleculargewicht verunreinigt ist, und daher der Nitrokörper bei der Chinolinsynthese ziemlich oft in kleinen Mengen in ein Chinolinderivat übergeht.

Das reine Pseudophenanthrolin wird bei der Destillation als farbloses Öl erhalten, das rasch zur schneeweissen krystallinischen Masse erstarrt, die leicht zerreiblich und aus kleinen Prismen zusammengesetzt ist und am Licht nach und nach schwach gelb oder röthlich gefärbt wird. Durch Sublimation erhält man es in weissen Nädelchen, die meist parallel zu blättrigen Aggregaten verwachsen sind. In der Kälte riecht es schwach und nicht unangenehm, beim Erhitzen verbreitet es weisse, zum Husten zeizende Dämpfe und verbrennt endlich unter Hinterlassung von viel feinvertheilter Kohle.

Mit Wasser übergossen, backt es zusammen und geht in ein Hydrat über, das beim Erhitzen sich ziemlich leicht löst, nach

dem Erkalten in besonders dann gut ausgebildeten langen, dicken Nadeln anschiesst, wenn man etwas Alkohol zugefügt hat.

Alkohol löst schon in der Kälte leicht, noch besser in der Wärme, Äther schwierig, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte schwierig, leicht beim Erhitzen, Chloroform schon in der Kälte sehr leicht. Auch verdünnte Säuren lösen mit Leichtigkeit, Fluorescenz beobachtet man bei keiner, auch nicht in der Lösung von verdünnter Schwefelsäure.

Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch, sie färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothgelb, scheidet mit Kupferacetat versetzt, grünliche Flocken ab, die beim Kochen krystallinisch werden, auf Zusatz von Silbernitrat eine Gallerte, die in der Hitze in schimmernde Nädelchen übergeht, Eisenvitriol verändert sie dagegen nicht, erst nach einigem Stehen bildet sich eine gelblichgrüne Trübung.

Das Pseudophenanthrolin und sein Hydrat haben denselben Schmelzpunkt, der sehr glatt bei 173° liegt, während das wasserfreie Phenanthrolin bei 78—78·5° sein Hydrat bei 65·5° schmilzt.

0·2647 wasserfreie Substanz gaben 0·7775 Grm. CO_2 und 0·1060 Grm H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$	Gefunden
C	80·00	80·26
H	4·44	4·45

Die Bestimmung des Krystallwassers im aus Wasser oder verdünnten Alkohol krystallisirtem Hydrate gab keine übereinstimmenden Resultate, hauptsächlich darum, da die Krystalle schon verwittern, wie sie von der Mutterlauge getrennt sind. Wir erhielten 24·2, 25·02, und beim raschesten Abpressen 29·43 % Trockenverlust, während die Formel $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$, 28·57, ein Hydrat $C_{12}H_8N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, 25·92% erfordert. Wahrscheinlich ist die erstangeführte Formel die richtige.

Das Pseudophenanthrolin verbindet sich mit Säuren, dann mit Jodmethyl zu gut krystallisirenden Körpern, von denen einige näher untersucht worden sind.

Chlorhydrate.

Löst man 1 Mol. Base in 1 Mol. Salzsäure und dampft zur Krystallisation, so entstehen weisse Blättchen, die in der Kälte sehr leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, in absolutem Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich sind und beim Erkalten als Nädelchen fast vollständig wieder ausfallen.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $C_{12}H_8N_2$, $HCl + 2H_2O$, es ist also das basische Chlorhydrat.

0·2321 Grm. verloren bei 100° 0·0339 Grm. H_2O.

0·2382 Grm. gaben mit $AgNO_3$ unter Zusatz von NO_3H gefällt 0·1330 Grm. AgCl und 0·0013 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14·25	14·60
HCl	14·45	14·39.

Ein zweites, u. zw. das neutrale Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2$, 2HCl krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger Salzsäure bei langsamer Bildung in grossen dicken, durchsichtigen Prismen, bei rascher in kleinen dicken Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht, in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich und krystallwasserfrei.

0·1205 Grm. über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·1357 Grm. AgCl und 0·0008 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden
HCl	28·85	28·86

Herr Dr. Březina hatte die Güte, die krystallographische Messung dieser, sowie einiger weiter unten beschriebener Verbindungen vorzunehmen, wofür wir ihm bestens danken.

Er theilt über das neutrale Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins mit:

Monoklin.

$a:b:c = 1·2369:1:0·8913$; $\eta = 102°53$.

a (100) e ($\bar{1}01$) d ($\bar{2}01$) m (111) q ($\bar{1}11$) r ($\bar{3}12$).

Winkel		Rechnung	Messung
$\bar{a}d$	($\bar{1}00$) ($\bar{2}01$)	38°40	38°41
am	(100) (110)	59 8	59 9
$\bar{m}'d$	($\bar{1}10$) ($\bar{2}01$)	66 24	66 23
$\bar{m}'q$	($\bar{1}10$) ($\bar{1}11$)	37 36	37 40

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix senkrecht zu *d*, Schema (100) $ba = 141°20'$; $\rho < v$.

Chromat $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7 + 2^1/_2H_2O$. Die Darstellung dieser schönen Verbindung ist schon früher besprochen worden. Sie bildet feine Nadeln oder auch Prismen, die zu schmalen Blättern gereiht sind, hat schön orangegelbe Farbe, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung nicht und enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht.

1) 0·3600 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0260 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0897 Grm. Cr_2O_3.

2) 0·3594 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0952 Grm. Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden	
	1.	2.
Cr_2O_3 . . . . 26·39	26·85	26·49
$2^1/_2H_2O$ . . 7·77	7·78	—

Platindoppelverbindung $C_{12}H_8N_2, H_2Cl_6Pt + 2^1/_2H_2O$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnt salzsauren Lösung der Base fällt augenblicklich ein matt orangegelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser nicht, in kochender Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0·3090 Grm. bis 120° getrocknet, verloren 0·0212 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0957 Grm. Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt . . . . . 30·71	30·98
H_2O . . . . 7·09	6·86

Jodmethylverbindungen. Seinerzeit haben wir mitgetheilt, dass das Phenanthrolin aus *m*-Phenylendiamin sehr leicht und vollständig 2 Mol. Jodmethyl addirt. Das Pseudophenanthrolin aus *p*-Phenylendiamin verhält sich insoferne anders, als es denselben Bedingungen ausgesetzt, ein Gemenge zweier Verbindungen gibt, von denen die eine 2, die andere 1 Mol. CH_3J enthält.

1 Theil Base, 5 Theile Jodmethyl und 10 Theile Methylalkohol 3 Stunden auf 100—110° erhitzt, hatten nach dem

Erkalten ein Gemenge von viel grossen rothbraunen und von wenig kleinen hellorangegelben Krystallen abgeschieden, das durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser leicht zu trennen ist, da in diesem Lösungsmittel die hellen Krystalle weit leichter löslich sind als die dunklen. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren färbte sich die heisse Lösung dunkelbraunroth und schied gleichgefärbte Krystalle ab, während die Mutterlauge nur einen schwachen, röthlichen Stich besass, beim Eindunsten aber wieder dunkle Krystalle ansetzte.

Die öfters umkrystallisirte Verbindung erhält man entweder in dicken Tafeln, oder in mit der Basis auf einander gestellten Doppelpyramiden, die in dünner Schicht braungelb, in dicker granatroth gefärbt sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, ähnlich in verdünntem Weingeist, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Äther. Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ätzkali dunkelkirschroth gefärbt, beim Erwärmen trübt sie sich unter Abscheidung eines dunklen, geruchlosen Öls.

Die dunklen Krystalle sind eine krystallwasserhältige Dijodmethylverbindung des Pseudophenanthrolins, welche das Krystallwasser zum grössten Theile schon bei 100°, vollständig aber erst bei 110° verliert.

1. 0·2485 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0083 Grm. H_2O.

2. 0·2392 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2301 Grm. AgJ und 0·0015 Grm. Ag.

3. 0·2840 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2752 Grm. AgJ und 0·0014 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2(CH_3J)_2 + H_2O$		Gefunden		
		1.	2.	3.
H_2O.....	3·75	3·34	—	—
J .....52·91		—	52·72	52·95

Herr Dr. Brezina fand bei Untersuchung des Dijodmethylproductes:

Prismatisch.

$a:b:c = 0·8559:1:1·7572.$

a (100) c (001) d(012) p (111) q (112).

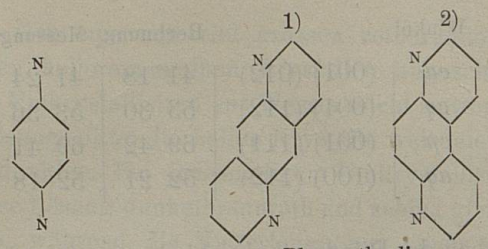
Winkel		Rechnung	Messung
cd	(001) (012)	41°18	41°24
cq	(001) (112)	53 30	53 36
cp	(001) (111)	69 42	69 41
aq	(100) (112)	52 21	52 18

Die neben der Dijodmethylverbindung entstandenen orangegelben Nadeln sind zweifellos die Monojodmethylverbindung, die man ohne Nebenproducte erhalten kann, wenn die Base in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. Sie stellt dann citronengelbe Nadeln dar, die, was Löslichkeit betrifft, mit der vorbeschriebenen dunkel krystallisirenden Verbindung vollständig übereinstimmt. Die wässerige Lösung ist fast ungefärbt, die verdünnt weingeistige gelb und scheidet auf Zusatz von Ätzkali ein beim Schütteln wieder verschwindendes Öl aus, das nach längerem Stehen wieder ausfällt und in Krystalle übergeht, die im Ansehen von denen des Pseudophenanthrolinhydrates nicht zu unterscheiden sind. Leider waren sie nicht ungefärbt und die Menge zu klein, um behufs Schmelzpunktsbestimmung eine Reinigung vornehmen zu können. Wir wollen gelegentlich diese Reaction näher untersuchen. Die Analyse der zweiten Jodmethylverbindung gab:

0·2371 Grm. verloren bei 110°, 0·0131 Grm. H_2O und gaben 0·1589 Grm AgJ und 0·0022 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2, CH_3J + H_2O$	Gefunden
H_3O ..... 5·29	5·52
J .....37·35	37·31

Die Zusammensetzung des Pseudophenanthrolins, sowie seiner Salze lässt keinen Zweifel, dass beide N-Atome des Biamidobenzols durch die Glycerinreaction in Pyridinringe einbezogen werden. Ebenso wie beim Phenanthrolin kann auch beim Pseudophenanthrolin diese Bildung in verschiedener Weise erfolgen,



p-Phenylendiamin *p*-Phenanthrolin

wie unten gezeigt wird, besitzt letzteres die durch die zweite Formel veranschaulichte Constitution, es ist also ebenso ein phenanthrenartiger Körper wie wir es für das Phenanthrolin, und wie der Eine von uns mit A. Cobenzl [1] es für das α und das β Naphtochinolin nachgewiesen haben.

Brom- und Jodadditionsproducte.

Wie das Phenanthrolin hat auch das Pseudophenanthrolin die Fähigkeit mit Brom additionelle Verbindungen zu liefern.

Bei Zusatz von titrirtem Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des salzsauren Paraphenanthrolins fällt ein gelber, krystallinischer Körper aus, dessen Fällung erst durch einen grossen Überschuss von Bromwasser beendigt wird. Selbst als 3 Mol. Br verbraucht waren, schied das Filtrat noch immer, wenn auch nur in kleiner Menge, den Körper ab, wenn abermals sehr viel Bromwasser zugefügt wurde.

Die Fällung mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und möglichst rasch abgepresst, stellt orangegelbe, unter dem Mikroskope als hübsche Prismen erkennbare Kryställchen dar, die nach Brom riechen und dasselbe constant, wenn auch nur langsam, abgeben. Die Krystalle verwandeln sich beim Liegen manchmal in einer Stunde, manchmal erst nach Wochen in ein braunrothes Pulver, das rasch unter Bromabspaltung beim Kochen mit Wasser entsteht. Mit verdünntem Ammoniak übergossen, tritt unter vollständiger Entfärbung und lebhafter Gasentwicklung (N wahrscheinlich) Lösung ein und nach einiger Zeit haben sich Nadeln gebildet, die nach Aussehen und Schmelzpunkt

[1] Diese Monatshefte, IV. 436.

unverändert abgeschiedenes Pseudophenanthrolin sind, wodurch eine substituirende Wirkung des Broms ausgeschlossen ist.

Die Analysen geschahen einmal jodometrisch, so wie wir es bei Untersuchung der Phenanthrolinbromide angaben, dann gewichtsanalytisch nach vorgehendem Glühen mit Ätzkalk oder Lösen in schwefeliger Säure, die leicht entfärbt und löst.

In Folge der Zersetzlichkeit der Substanz wurde zu jeder Bestimmung das Material frisch dargestellt.

Jodometrisch.

1. 0·4252 Grm. verbrauchten 28·2 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3 = 53·0\%$ Br.
2. 0·3779 „ „ 24·6 „ „ = 52·1
3. 0·5248 „ „ 23·3 „ „ = 57·4
4. 0·6327 „ „ 45·9 „ „ = 58·1

Gewichtsanalytisch vermittelst SO_2.

5. 0·5188 gaben 0·7184 Grm. AgBr und 0·0009 Grm. Ag = 59·05% Br.
6. 0·8243 „ 1·1665 „ „ „ 0·0009 „ „ = 60·29

Für ein Bromadditionsproduct der Formel $C_{12}H_8N_2 + Br_3$ berechnen sich 57·14% Br, für die Formel $C_{12}H_8N_2 + Br_4$ 64·00% Br; wir halten letztere Zusammensetzung für wahrscheinlicher, da die gefundenen den für besagte Formel berechneten Zahlen um so näher rücken, je rascher die Darstellung erfolgte; die Grösse des zur Fällung benützten Überschusses hatte auf die Zusammensetzung nebenbei kemerkt, keinen Einfluss.

Lässt man das Pseudophenanthrolintetrabromid längere Zeit an der Luft liegen, wird es braunroth, verliert Brom, und verflüchtigt es sich gleichzeitig auch in Substanz.

1. 2343 Grm. verloren nach drei Wochen, wo das Gewicht so gut wie nicht mehr abnahm, im Ganzen 0·6892 Grm. = 55·8 Proc. Der Bromgehalt der ursprünglichen Substanz war 60·28 Proc., nach der genannten Zeit analysirt, gab sie folgende Zahlen:

0·2237 Grm. mit CaO geglüht, gaben 0·2168 Grm. AgBr und 0·0079 Ag = 43·85 Proc. Br.

0·1961 Grm. verbrauchten 10·2 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3 = 41·61$ Proc. Br.

Die Differenz im Gesammt- und im jodometrisch nachweisbaren Brom hat gewiss nur in der Schwierigkeit bei Gegenwart von Alkohol genau titriren zu können, seinen Grund und auch dieser Körper ist zweifellos nur ein Additionsproduct, da er mit NH_3 zersetzt, wieder Pseudophenanthrolinhydrat liefert, und wahr-

scheinlich das Pseudophenanthrolindibromid, für das sich 47·06 Br berechnen.

Beim Erwärmen des gelben Additionsproductes, also des Tetrabromides, mit wenig Alkohol, findet unter Bromabgabe leicht Lösung statt, beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Haufwerk langer, gelber Nadeln, die rasch filtrirt und abgepresst sich schon beim Abpressen orangeroth färben und mit NH_3 zersetzt, wieder unverändertes Pseudophenanthrolin geben.

1. 0·2464 Grm. verbrauchten 10·4 CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$.

2. 0·3455 Grm. mit Ätzkalk geglüht, gaben 0·4920 Grm. AgBr und 0·0010 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(HBr)_2Br_2$	Gefunden
Gesammt-Br	63·7	60·8
Freies Br	31·8	33·7

Die gelben Nadeln sind also aller Wahrscheinlichkeit nach das zweifach bromwasserstoffsaure Pseudophenanthrolindibromid. Diese Zusammensetzung spricht wenigstens nicht dagegen, dass das ursprüngliche gelbe Additionsproduct, aus dem das bromwasserstoffsaure Perbromid beim Kochen mit Alkohol entstanden ist, wirklich, wie oben angenommen, ein Tetrabromid ist, das mit Alkohol in der Wärme in Berührung zwei Bromatome abgibt und in das Dibromid übergeht, das, wie aus Obigem hervorgeht, weit beständiger ist, und sich dann mit 2 Mol. Bromwasserstoffsäure verbindet, die durch Wechselwirkung von Brom auf Alkohol entstanden ist.

Alle bisher beschriebenen Bromide bläuen feuchtes Jodstärkepapier sehr energisch.

Wenn besagtes Tetrabromid mit absolutem oder wässerigem Weingeist längere Zeit gekocht wird, entstehen die gelben Nadeln des Dibromidsalzes beim Abkühlen nicht mehr, sondern es fallen dann nahezu ungefärbte Krystalle aus, die aber erst nach mehr denn eintägigem Kochen gegen Jodkaliumstärkekleisterpapier indifferent sind.

Die aus wenig Wasser nochmals umkrystallisirten nadligen Krystalle sind ein bromwasserstoffsaures Salz des Pseudophenanthrolins, wie daraus hervorgeht, dass sie mit Ammoniak ohne

Gasentwicklung die Base abscheiden, die aber stets etwas niedriger (170—172) schmolz, als man sonst beobachtet.

Die Analysen zeigen, dass zweifachsaures Salz verunreinigt mit einem bromärmeren Körper, wahrscheinlich dem einfachsauren Salz vorliegt. Zu den zwei Bestimmungen kamen Substanzen verschiedener Darstellung in Anwendung.

1. 0·2432 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·2600 Grm. AgBr und 0·0009 Grm. Ag.

2. 0·2232 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·2158 Grm. AgBr und 0·0019 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(HBr)_2$	Gefunden	
2HBr	47·36	46·33	42·27

Pseudophenanthrolinperjodide. In der Hoffnung, dass die Perjodide des Pseudophenanthrolins beständiger sind als die Perbromide, haben wir auch die Darstellung erstgenannter Verbindungen unternommen.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Pseudophenanthrolinchlorhydrates titrirte Jodjodkaliumlösung (etwa 3percentige) fällt ein anfangs röthlichbrauner, bei grösserem Jodüberschuss dunkel werdender Niederschlag aus, der bei weiterem Jodzusatz seine Farbe nicht mehr ändert. Man verbraucht dazu auf 1 Mol. Base etwa 3 Mol. freies Jod. Der filtrirte, mit Wasser gewaschene und rasch abgepresste Niederschlag hat eine schwärzlich-grüne Farbe, ist gefälltem Jod sehr ähnlich, mikrokrystallinisch, riecht nach Jod und geht, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, schon nach einigen Stunden in einen rothbraunen Körper über, ähnlich dem, der bei der Darstellung mit kleineren Jodmengen sich abscheidet.

In Wasser suspendirt gekocht, verliert er Jod, verändert sein Aussehen aber nicht merklich. Mit Ammoniak übergossen behält er seine Farbe in der Kälte, ebenso auch während kurzem Erhitzen, dann aber wird er grünlich und in kleiner Menge gelöst. Die Lösung zeigt folgendes sehr charakteristische Verhalten, wenn sie nach anfangs längerem, später kürzerem Kochen jedesmal abgekühlt, wieder zum Kochen erhitzt, wieder gekühlt wird u. s. f.,

wobei die beim Abkühlen ausfallenden Niederschläge sich beim Erhitzen immer sehr leicht wieder lösen.

Die heisse Lösung ist:

grün, und wird beim Abkühlen trüb von bräunlichen Krystallen;

dunkelgelb, und wird beim Abkühlen gallertartig von eisenhydroxydähnlicher Fällung;

gelb, und wird beim Abkühlen trüb von bronzefarbigen, schimmernden Krystallen;

lichtgelb, und wird beim Abkühlen bluthroth gefärbt und zwar von oben nach unten zu, und bleibt klar;

lichtgelb, und wird beim Abkühlen dunkelblau von Krystallen, die im reflectirten Lichte dunkelbronzebraun sind;

lichtgelb und wird beim Abkühlen trüb von röthlichbronzefarbigen Krystallflittern.

Die Reactionen sind nicht nur charakteristisch, sondern auch überaus empfindlich, so dass sie mit einigen Stäubchen leicht und sicher auszuführen sind. Sie treten, wenn auch viel langsamer, ein, wenn das in Ammoniak suspendirte Perjodid in der Kälte der Luft ausgesetzt wird und sind zum Theil wenigstens Oxydationswirkungen, wie insbesondere bei der Blaufärbung zu beobachten ist.

Schwefelige Säure entfärbt das schwarze Perjodid bei gelindem Erwärmen leicht, die gelbliche Lösung scheidet, mit Ammoniak alkalisch gemacht, nach einiger Zeit die charakteristischen Prismen des Pseudophenanthrolinhydrates (Schmz. 173) ab, die in der Mutterlauge am Uhrglas eingedunstet, stellenweise wieder dunkelblaue Färbung annehmen.

Die Analyse des schwarzen Jodids erfolgte jodometrisch, ergab aber sehr abweichende Zahlen, selbst wo die Darstellung derselben in vollständig gleicher Weise geschah.

0·4969	Grm.	verbrauchten	20·6	CC. $^1/_{10}Na_2S_2O_3$	$=52·6\%$ J.
0·3520	„	„	16·1	„ „	$=58·5$
0·3242	„	„	13·0	„ „	$=50·9$

Wahrscheinlich ist der Körper das Pseudophenanthrolindijodid, das $58·5\%$ J erfordert.

Löst man dasselbe in wenig heissem Alkohol auf, entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Erkalten dunkelblaugraue Nadeln ausfallen, die in sehr dünner Schicht durchsichtig

granatfarben sind. Sie werden mit NH_3 kurze Zeit gekocht nicht verändert, von schwefliger Säure jedoch leicht gelöst, Ammoniak fällt dann wieder Pseudophenanthrolin.

Dieses Jodproduct enthält nur einen Theil des Jods additionell, den anderen als Jodwasserstoffsäure und ist ein jodwasserstoffsaures Pseudophenanthrolindijodid.

1. 0·4207 Grm. in SO_2 gelöst, gaben 0·5023 Grm. AgJ und 0·0015 Grm. Ag.
2. 0·6360 Grm. mit concentrirter titrirter SO_2 zerlegt, verdünnt und der Überschuss von SO_2 titrirt, enthielten 0·276545 Grm. freies J.

Die Formel $C_{12}H_8N_2HJ.J_2$ verlangt	Gefunden
J_2.....45·19	43·48
J_3.....67·79	67·84

Oxydation des Pseudophenanthrolins.

Die Base wird von Chromsäure schwierig und erst nach längerem Kochen angegriffen, leicht dagegen und bei grosser Verdünnung von Kaliumpermanganat, das glatt eine zweibasische Säure liefert, die aus dem Pseudophenanthrolin durch Aufnahme von O_4 entsteht, also gerade wie die Dipyridyldicarbonsäure aus dem Phenanthrolin.

Phenanthrolin		Dipyridyldicarbonsäure
$C_{12}H_8N_2 + O_4$	=	$C_{12}H_8N_2O_4$
Pseudophenanthrolin		Neue Säure.

Diese Thatsache im Zusammenhange mit dem Verhalten der neuen Säure beweist, dass von den früher angeführten Formeln des Pseudophenanthrolins die zweite richtig ist, welche die Bildung einer zweibasischen Säure von gleichem C-Gehalte leicht begreifen lässt, daher die Base auch zu den phenanthrenartigen Basen der Pyridinreihe gehört, von welchen bis nun vier bekannt sind:

Das α-Naphtochinolin } $C_{13}H_9N$
„ β „ }
das Phenanthrolin } $C_{12}H_8N_2$.
und das Pseudophenanthrolin }

Die Oxydation geschieht mit guter Ausbeute ganz in derselben Art, wie wir sie für das Phenanthrolin beschrieben haben. Auf

5 Grm. Base, vertheilt in 1 Liter Wasser, kamen 12 Grm. $KMnO_4$ in Anwendung.

Die Entfärbung ist anfangs rasch, wird zum Schluss oder nach Zusatz von noch einigen Cubikcentimetern Chamäleon auffallend langsam, obzwar noch immer unzersetzte Base anwesend ist. Filtrat und Waschwässer vom ausgeschiedenen Manganniederschlage werden concentrirt und so ein kleiner Theil nichtoxydirende Base rückgewonnen, der beim Erkalten auskrystallisirt; dann setzt man Essigsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Kupferacetat zu, so lange der entstehende blaue Niederschlag sich noch vermehrt. Das blaue Kupfersalz fällt in der Hitze gleich krystallinisch aus, in der Kälte gefällt, ist es für kurze Zeit gelatinös. Dieses Kupfersalz wird nach dem Filtriren und Waschen mit Schwefelwasserstoff heiss zerlegt, die Säurelösung durch Eindampfen concentrirt und so Krystalle der Säure $C_{12}H_8N_2O_4$ erhalten, deren Mutterlauge bei wiederholtem Einengen neue Krystallisationen derselben Substanz liefern. Die Ausbeute betrug aus 40 Grm. Pseudophenanthrolin 36 Grm. krystallwasserhältige Säure, ist also gleich 64% der theoretischen.

Um eventuell gebildete Nebenproducte zu isoliren, um insbesondere zu entscheiden, ob auch bei Oxydation des Pseudophenanthrolins Chinolinsäure entsteht, die wir als secundäres Oxydationsproduct des Phenanthrolins nachgewiesen haben, ist die Mutterlauge des blauen Kupfersalzes in der Weise verarbeitet worden, dass zunächst etwas eingedampft wurde. Als erste Krystallisation schieden sich prächtig grüne Krystallschuppen ab, die leicht als eine Doppelverbindung von Pseudophenanthrolin mit Kupferacetat zu erkennen waren. Als zweite Krystallisation fiel ein blaues Kupfersalz, identisch mit dem durch Fällung erhaltenen aus. Das Filtrat von diesem mit SH_2 zerlegt, eingedampft, das organische mit Alkohol extrahirt, wieder eingedampft und mit Silbernitrat ausgefällt, gab reichlich Niederschlag, in dem aber nur Essigsäure und kleine Mengen der Säure des blauen Kupfersalzes nachzuweisen waren. Es hatte sich somit nachweisbar nur eine einzige Säure gebildet und die Differenz zwischen der erzielten und der theoretisch möglichen Ausbeute erklärt sich durch die bekannte Schwierigkeit, aus den grossen

Mengen von Mangandioxyd das hartnäckig anhaftende Kalisalz vollständig zu gewinnen.

Für die entstandene Säure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ ist der Name Metadipyridyldicarbonsäure gewählt worden, da sie sich als Dicarboxylderivat eines Dipyridyls herausstellte, das wie wir unten zeigen werden, am besten als Metadipyridyl zu bezeichnen ist.

Die Reinigung der Rohkrystallisation geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem eventuell etwas Essigsäure zugesetzt wird, vermittelst Thierkohle. Zusatz von Salzsäure erleichtert das Lösen allerdings sehr, doch krystallisirt dann meist nicht mehr die Säure, sondern deren Chlorhydrat aus, das mit Wasser sich nicht oder nur sehr schwer zerlegt.

Die reine Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Körnern, nur einmal erhielten wir bei langsamer Krystallisation einer grösseren Quantität lange, ziemlich dicke Prismen, die aber zur Krystallmessung unvollständig entwickelt waren und selbst in verschlossenen Röhrchen nach einiger Zeit trüb und weiss wurden. Sie verliert das Krystallwasser leicht und vollständig bei 100—105°. Die Analyse ergab als Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$.

0·2653 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5678 Grm. CO_2 und 0·0786 Grm. H_2O.

0·2226 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4793 Grm. CO_2 und 0·0718 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4$	Gefunden	
C	59·01	58·52	58·78
H	3·28	3·30	3·58

0·2323 Grm. lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen 0·0094 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
3·58	4·05

Die Metadipyridyldicarbonsäure löst sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heissem und in angesäuertem Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast nicht in Äther und Chloroform, und selbst beim Erhitzen. Sie schmilzt im Capillarrohr bei 213° uncorr.

unter lebhafter Gasentwicklung, nachdem bei 210° schwache Braunfärbung eingetreten ist.

Die wässerige Lösung färbt sich nach Zusatz von Eisenvitriol dunkelorangegelb, nach zwölfstündigem Stehen etwa bilden sich dann röthlichbraune häutige Absonderungen. Eisenchlorid fällt augenblicklich gelblich weisse Flocken, Bromwasser bringt keine Veränderung hervor und die kleine Menge Brom ist noch nach 12 Stunden unvermindert vorhangen. Kupferacetat reagiert genau so wie mit dem Ammoniaksalz.

1 Grm. Säure mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 CC. verdünnt, verhält sich folgendermassen gegen Metallsalze:

Chlorcalcium: nach kurzem Stehen durchsichtige Blättchen.

Chlorbaryum: auch nach 12 Stunden keine Fällung.

Eisensulfat: selbst in sehr verdünnter Lösung augenblicklich rothe Flocken, die bald braunroth, auf Zusatz von Sodalösung aber weiter nicht verändert werden.

Eisenchlorid: lichtbraune Flocken.

Nickelsulfat: lichtblaue Flocken.

Cobaltsalze: röthliche Flocken in geringem Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich.

Zinksulfat: weissflockig.

Bleizucker: weisse Flocken, die beim Stehen bald feinpulverig werden, im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslich sind.

Quecksilberoxydul und Oxydsalze: feinpulverige weisse Niederschläge.

Silbernitrat: weisse Gallerte; beim kurzen Kochen wird sie nicht verändert, bei längerem Stehen aber feinflockig krystallinisch.

Kupferacetat: in der Kälte eine blaue Gallerte, die schon beim Schütteln in himmelblaue Nädelchen übergeht, die beim Fällen in der Wärme augenblicklich ausfallen.

Zur Charakterisirung der Säure ist eine Anzahl von Salzen analysirt worden.

Neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_6K_2N_2O_4 + 5H_2O$. Man erhält es nach starkem Concentriren der wässerigen Lösung in flachen tafelförmigen Krystallen, die in Wasser sehr leicht, in verdünntem Weingeist schwierig löslich sind und Krystallisationswasser enthalten, das erst bei sehr hoher Temperatur (370°) entweicht. Bis 370° erhitzt zersetzt sich das Salz nicht, bei 380° tritt aber schon Bräunung ein.

1. 0·2746 Grm. verloren bis 370° 0·0584 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1174 Grm. K_2SO_4.

2. 0·3122 Grm. hinterliessen 0·1334 Grm. K_2SO_4.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
H_2O....21·94	21·27	—
K.....19·06	19·19	19·18

Saures Kaliumsalz $C_{12}H_7KN_2O_4 + 2H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in dünnen Prismen, ist in Wasser und Weingeist in etwa demselben Masse löslich wie das Neutralsalz, enthält auch Krystallwasser, das aber bei niedrigerer Temperatur, und zwar 150° entweicht. Etwas höher erhitzt beginnt es sich zu zersetzen.

0·2347 Grm. bis 150° getrocknet verloren 0·0259 Grm.
0·2500 „ gaben 0·0680 Grm. K_2SO_4.

Berechnet	Gefunden	
H_2O....11·31	11·03	—
K.....12·29	—	12·21

Calciumsalz $C_{12}H_6CaN_2O_4 + 5H_2O$. Die concentrirte Ammonsalzlösung scheidet auf Zusatz von Chlorcalcium allmälig weisse, nadelförmige Krystalle ab, die blätterartig verwachsen und in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Krystallwasser derselben entweicht vollständig erst bei 360°.

0·2774 Grm. verloren 0·0662 Grm. H_2O und gaben 0·1017 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
H_2O....24·18	23·86
Ca.....10·75	10·78

Silbersalz. Fügt man zur heissen, wässerigen Säurelösung etwas überschüssiges Silbernitrat, entsteht augenblicklich eine voluminöse Fällung, die sich über Nacht in schön ausgebildete, schmale Blätter umwandelt. Dieselben verpuffen auch bei vorsichtigem Erhitzen sehr heftig und sind eine Doppelverbindung von Neutralsalz mit Silbernitrat.

0·2630 Grm. lufttrocken analysirt gaben 0·2284 Grm. CO_2 und 0·0284 Grm. H_2O.

0·3092 Grm. hinterliessen 0·1568 Grm. Ag.[1]

[1] Trotz aller Vorsicht trat stürmische Zersetzung ein, in Folge derselben eine kleine Quantität Silber aus dem grossen Tiegel verloren ging.

	Berechnet	Gefunden
C	23·27	23·68
H	0·96	1·20
Ag	51·84	50·71

Ein anderes, und zwar das neutrale Silbersalz

$$C_{12}H_6Ag_2N_2O_4 + {}^1/_2H_2O$$

krystallisirte in schmalen, sehr schwer löslichen Blättern, als die Säure in 100 Theilen Wasser gelöst und die zur Bildung des sauren Salzes nothwendige Menge von Silbernitrat zugefügt wurde.

Es zersetzt sich beim Erhitzen sehr ruhig.

0·2648 Grm. gaben 0·2971 Grm. CO_2, 0·0354 Grm. H_2O und 0·1225 Grm. Ag.

0·2581 Grm. verloren bei 100° 0·0056 Grm. H_2O und gaben 0·1188 Grm. Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	30·83	30·59	—
H	1·49	1·48	—
Ag	46·25	46·26	46·25
$^1/_2H_2O$	1·92	—	2·16

Kupfersalz $C_{12}H_6CuN_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Dieses Salz ist schon oben beschrieben worden. Es ist nicht löslich in Wasser, merklich aber in Kupferacetatlösung. Unter dem Mikroskop zeigt es kleine Körnchen. Es enthält Krystallwasser, verliert dasselbe bei etwa 140°, wobei es grauviolett gefärbt wird, ohne beim Stehen an freier Luft die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen.

0·2563 Grm. gaben 0·3630 Grm. CO_2, 0·0779 Grm. H_2O, 0·0552 Grm. CuO.
0·2249 „ verloren 0·0377 Grm. H_2O und gaben 0·0483 Grm. CuO.

	Berechnet	Gefunden	
C	39·09	38·62	—
H	3·52	3·37	—
Cu	17·21	17·19	17·14
$3^1/_2H_2O$	17·10	—	16·76

Chlorhydrat. Die Auflösung der Säure in Salzsäure scheidet beim Verdunsten gut ausgebildete wasserhelle Prismen

ab, die in Wasser leicht, etwas schwieriger in concentrirter Salzsäure löslich sind. Sie enthalten Krystallwasser, das über Schwefelsäure nicht entweicht.

0·2662 Grm. gaben 0·1262 Grm. AgCl und 0·0014 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4HCl+H_2O$	Gefunden
HCl	12·22	12·23

Die folgenden Daten verdanken wir Herrn Dr. Brezina:

Krystallsystem monoklin.

Elemente in roher Näherung $a : b : c = 1·274 : 1 : 2·291$; $\eta = 110°16$.

Formen a (100), c (001), e (011), p (111), q ($\bar{1}11$).

Winkel		Rechnung	Messung
ac	(100) (001)	69°44	69°49
ap	(100) (111)	47 33	47 35
$\bar{a}q$	($\bar{1}$00) ($\bar{1}$11)	58 14	57 30
ec	(011) (001)	65 3	64 36

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene; Schema (100) $\mathfrak{b}\,\dot{\mathfrak{c}}$ = circa $((60°))_{na}$; $\rho > v$.

Platindoppelverbindung $(C_{12}H_8N_2O_4)_2H_2Cl_6Pt+8H_2O$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen verdünnten Lösung der Salzsäureverbindung scheiden sich fast augenblicklich schön orangegelbe, schimmernde Blättchen ab, kaltes Wasser löst sie so gut wie nicht, auch verdünnte Salzsäure löst in der Kälte sehr schwierig, in heissem Wasser lösen sie sich sehr leicht, krystallisiren beim Erkalten aber nicht mehr unverändert aus. Man erhält nämlich dann ein Gemisch von körnigen, orangerothen Krystallen und einem blassgelben krystallinischen Niederschlag.

Behufs Analyse wurde die Verbindung durch Waschen mit Alkohol und dann mit Äther von der Mutterlauge befreit und dann an freier Luft getrocknet.

0·2845 Grm. verloren bis 140° erhitzt 0·0374 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0538 Grm. Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18·71	18·91
H_2O	13·81	13·14

Trockene Destillation der Metadipyridyldicarbonsäure.

Die der eben beschriebenen Dicarbonsäure des Dipyridyls isomere Säure aus dem Phenanthrolin spaltet, wie wir früher beschrieben haben, beim Erhitzen zunächst 1 Mol. CO_2 ab und geht in eine Monocarbonsäure nach der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = C_{11}H_7N_2O_2 + CO_2$$

über, als Kalksalz mit überschüssigem Ätzkalk erhitzt aber 2 Mol. CO_2 und liefert ein Dipyridyl, welcher Vorgang entsprechend der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = C_{10}H_8N_2 + 2CO_2$$

verläuft.

Wir haben die genannten Processe auch bei unserer neuen Säure untersucht und mussten dabei vor Allem feststellen, ob dieselbe im Stande sei, in eine Monocarbonsäure überzugehen. Die Constitution derselben ist eine vollkommen symmetrische, die Stellung der Carboxylgruppen im Dipyridyl und insbesondere zu den N-Atomen vollkommen congruent, so dass beide COOH-Gruppen wahrscheinlich gleich fest gebunden sind und die Abspaltung von CO_2 aus der einen unter denselben Umständen erfolgt, unter welchen auch die andere CO_2 abgibt.

Thatsächlich ist dies der Fall.

2·006 Grm. bei 110° entwässerte Säure wurden in einem Kölbchen im Ölbade bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, die Temperatur, 190°, dann eingehalten und das entweichende Gas in einem Kaliapparat aufgefangen, in welchen im Verlaufe der Operation einige schwere Öltröpfchen überdestillirten. Der Kolben enthielt nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung 1·334 Grm. eines dicken, basischen Öls, der Kaliapparat hatte 0·7583 Grm. CO_2 aufgenommen, der Gewichtsverlust betrug also 38·4%, die $CO_2 = 37·8\%$, während sich für den Verlust von 2 Mol. CO_2 36·06% berechnet. Das hiebei entstandene basische Öl ist identisch mit dem Dipyridyl, welches wir auch durch Destillation des Kalksalzes der Metadipyridyldicarbonsäure erhalten haben, wie insbesondere dessen Siedepunkt, dann Analyse und sonstige Eigenschaften der Pikrinsäureverbindung zeigten.

In kleinen Mengen bildet sich neben dem Dipyridyl eine sehr hochsiedende krystallisirte Substanz, die auch bei der Kalksalzdestillation entstand, stets aber in so kleinen Mengen, dass auch jede oberflächliche Untersuchung unterbleiben musste.

Trockene Destillation des Kalksalzes der Metadipyridyldicarbonsäure.

Je 5 Grm. trockenes Kalksalz mit etwa dem $1^1/_2$fachen Gewicht gelöschten Ätzkalk gemischt wurden in schwer schmelzbaren Röhren erhitzt, deren schnabelförmiges Ende mit einer Vorlage, dann mit einem U-Rohr, im unteren Theile gefüllt mit Glasperlen und verdünnter Salzsäure, endlich mit der Wasserluftpumpe verbunden war. Die Zersetzung begann bei Dunkelrothglut, anfangs ging etwas Wasser über, dann ein dickes, gelbes, in Wasser lösliches, schweres Öl, das zum Schluss dunkelbraunroth war und kleine Mengen von Kryställchen beim Erkalten abschied, die beim Umschütteln im Öle sich wieder auflösen. In diesem Stadium entwickelten sich reichlich permanente Gase.

Aus 40 Grm. Kalksalz entstanden 11 Grm. trockenes Öl, während theoretisch 21·8 Grm. Dipyridyl zu erwarten wären.

Beim Auflösen des Öles in der im U-Rohr vorgelegten Salzsäure schieden sich die oben erwähnten Kryställchen wieder ab, die ihrer kleinen Menge halber nicht untersucht wurden; die rothgelbe Lösung wurde eingedampft, mit Ätzkali zerlegt, das in Wasser leicht lösliche Öl durch Zufügung von festem Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden und nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol getrocknet, zuerst am Wasserbad, dann über freiem Feuer destillirt.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass in all jenen Fällen, wo die ätherische, alkoholische u. dgl. Lösung eines destillirbaren Körpers zu verarbeiten ist, die Ausbeute an äther- und alkoholfreier Substanz ganz wesentlich gesteigert wird, wenn man vor der eigentlichen Destillation einige Zeit getrockneten Wasserstoff durch die allmälig immer höher erhitzte (je nach dem Siedepunkte endlich 20—40° unter diesen) Flüssigkeit leitet.

Bei der ersten Destillation ging zwischen 290—293 Alles über, bei der zweiten beobachteten wir den Siedepunkt 291—292

uncorr. bei 736 Mm. Druck (Thermometer bei +2° in Korkmitte, Fadentemperatur 40°.

Das mehrere Tage mit festem Kaliumcarbonat getrocknete Destillat gab bei der Analyse:

0·2774 Grm. gaben 0·7804 Grm. CO_2 und 0·1285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden
C	76·92	76·72
H	5·12	5·15

Das Hauptproduct ist also ein Körper, der nach der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_8N_2$$

entstanden ist und den wir Metadipyridyl nennen wollen.

Das Metadipyridyl ist frisch destillirt, schwach gelb gefärbt, beim längeren Stehen wird es aber schwach braun. Es ist sehr dickflüssig, riecht bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht, beim Erwärmen eigenthümlich und nicht unangenehm. Es löst sich in Wasser in allen Verhältnissen und unter starker Erwärmung, ebenso leicht in Alkohol, schwer in Äther. Die wässerige Lösung reagirt so gut wie nicht auf rothes Lackmuspapier. Bei der Destillation zersetzt es sich etwas, auf 0° abgekühlt wird es sehr dick, bei —15° fast glasig, ohne zu krystallisiren. Bei wochenlangem Stehen in Berührung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat erstarrt es aber zu weissen, grossen, tafelartigen Krystallen, die an der Luft fast augenblicklich wieder zerfliessen, zweifellos in Folge Feuchtwerdens. Substanz, die unter sonst ganz gleichen Bedingungen geschmolzene Pottasche nicht enthielt, zeigt auch nie die Spur von Krystallisation.

Zweifellos ist das vollständig wasserfreie Metadipyridyl fest und krystallisirt, die Krystallisation der sehr hygroskopischen Substanz wird aber schon durch sehr kleine Mengen Wasser verhindert und aufgehoben.

Diese Thatsache dürfte um so bemerkenswerther sein, nachdem von den Pyridin- und Chinolinbasen bisher die meisten nur ölig bekannt sind; auch solche, deren Siedepunkt dem des Metadipyridyls sehr nahe kommt. Es wäre wohl des Versuches werth, zu constatiren, ob nicht auch bei manchen dieser ein kleiner

Wassergehalt die ölige Beschaffenheit verursacht und ob, wenn jede Spur Wasser ausgeschlossen wird, nicht auch bei mittleren oder doch nicht allzu niedrigen Temperaturen Krystallisation eintritt.

Das spec. Gewicht des Metadipyridyls ist bei öliger, nochmals getrockneter und destillirter Substanz, bezogen auf Wasser derselben Temperatur:

Bei 0° 1·1757,
„ 20° 1·1635,
„ 50° 1·1493.

Das Chlorhydrat des *m*-Dipyridyls krystallisirt in langen, weissen Prismen, die nicht hygroskopisch, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Pikrat des Metadipyridyls. Die kalte alkoholische Lösung der Base wird durch Pikrinsäure harzig gefüllt, die heisse und verdünnte dagegen scheidet lichtgelbe, mikroskopische, kurze Prismen ab, die in kaltem Alkohol sehr schwer, nicht viel leichter in heissem löslich sind, im Capillarrohr erhitzt, von 175° angefangen, dunkel werden und bei 232° schmelzen.

Die Analyse 1 ist mit Base aus dem Kalksalz, die Analyse 2 mit dem Dipyridyl, erhalten durch Erhitzen der freien Metadipyridyldicarbonsäure ausgeführt,

1. 0·2452 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·3894 Grm. CO_2 und 0·0519 Grm. H_2O.

2. 0·2290 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·3623 Grm. CO_2 und 0·0494 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$	Gefunden	
	1.	2.
C....42·99	43·31	42·81
H.... 2·28	2·35	2·39

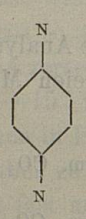
Platindoppelverbindung. Das Chloroplatinat fällt aus der verdünnt salzsauren Lösung der Base fast augenblicklich als orangegelber, feinpulveriger Niederschlag, der in Wasser so gut wie nicht löslich ist. Die mit Alkohol und Äther gewaschene Substanz enthält nach kurzem Liegen an freier Luft kein Krystallwasser.

0·2525 Grm. bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0871 Grm. Pt.
0·2602 „ „ „ „ gaben 0·2030 Grm. CO_2 und 0·0417 Grm. H_2O.

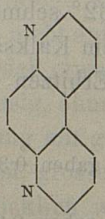
Berechnet für $C_{10}H_8N_2.H_2Cl_6Pt$	Gefunden
C.....21·20	21·27
H .... 1·76	1·78
Pt....34·55	34·49

Oxydation des Metadipyridyls.

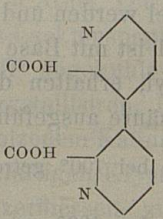
Die Entstehung des Metadipyridyls aus dem *p*-Phenylendiamin in Folge der bisher beschriebenen Processe spricht dafür, dass es eine symmetrische Constitution besitzt und dass die zwei N-Atome beiderseits zu jenen C-Atomen, welche die Verbindung beider Pyridinreste vermitteln, die Stellung 1, 3 einnehmen (N = 1 gesetzt), also in Übertragung des in der aromatischen Reihe usuellen Ausdruckes, die Metastellung. Diese Anschauung hat auch Veranlassung gegeben, den Namen Metadipyridyl zu wählen.



p-Phenylendiamin



Pseudophenanthrolin



m-Dipyridyldicarbonsäure

m-Dipyridyl

Das Dipyridyl konnte nun bei energischer Oxydation unter Zerstörung eines Pyridinringes in eine Monocarbonsäure des Pyridins übergehen, deren Carboxylgruppe zum N natürlich auch in der Stellung 1, 3 stünde, und es war die Möglichkeit geboten, die Versuche des Einen von uns, der in Gemeinschaft mit Cobenzl auf anderem Wege nachwies,[1] die Nicotinsäure hätte die Stellung 1 : 3, zu controliren.

---

[1] Diese Monatshefte IV.

Als Oxydationsmittel haben wir Kaliumpermanganat verwendet, das in neutraler Lösung sehr schwierig, relativ leicht aber die warme schwefelsaure Lösung des Dipyridyls angreift.

2 Grm. Base mit 4·16 Grm. H_2SO_4 in 250 Grm. H_2O gelöst wurden auf 80—90° erwärmt, dann allmälig 13·5 Grm. $KMnO_4$ in der eben nothwendigen Menge kalten Wassers gelöst eingetragen. Je 5 CC. der Chamäleonlösung brauchten bis gegen das Ende der Oxydation etwa zwei Minuten bis zur Entfärbung, die, wenn einmal eingeleitet, dann schon bei 40—50° mit gleicher Schnelligkeit verläuft; zum Schlusse waren aber bis 10 Minuten nothwendig. Das farblose Filtrat vom Manganniederschlag bei gelinder Wärme bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat concentrirt und dann mit etwa dem $1^1/_2$fachen Volum Alkohol vermischt, schied fast sämmtliches Kaliumsulfat ab, die alkoholische Lösung hinterliess eine Krystallisation von Nädelchen, in Ansehen und Geruch der Nicotinsäure äusserst ähnlich, durch Lösen in warmem Wasser und Zusatz von Kupferacetat entstand ein grünliches Kupfersalz, das mit kaltem Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach entsprechender Concentration weisse Nadeln lieferte, die in jeder Beziehung mit Nicotinsäure übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation war 229·5—231°, der zweiten 231—232°, das Platin- und Kupfersalz zeigten in Form und Farbe die Eigenschaften der Nicotinsäureverbindung, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol der freien Säure, war dieselbe wie die der Nicotinsäure dargestellt aus Chinolinsäure u. s. f.

Das Platinsalz gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·1834 Grm. verloren bei 100° 0·0100 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0514 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	5·12	5·45
Pt	28·20	28·02

Herr Dr. Březina hatte überdies die Güte, die Platindoppelverbindung krystallographisch zu untersuchen und constatirte gleichfalls vollständige Identität mit dem Chloroplatinat der Nicotinsäure.

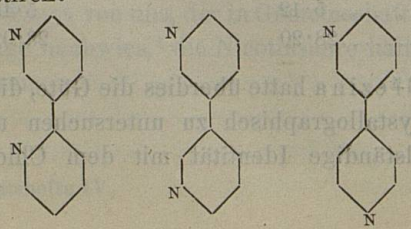
Die Nicotinsäure besitzt also ihrer Entstehung nach aus dem Dipyridyl, das durch die Reihe vorbeschriebener Reactionen aus dem *p*-Diamidobenzol erhalten wird, die Stellung 1:3, ein Resultat, das mit jenem übereinstimmt, welches die Untersuchung des β-Naphtochinolins ergeben hat.

Reduction des Metadipyridyls.

Cahours und Etard haben vor einiger Zeit die Ansicht aufgestellt, dass das Nicotin ein Tetrahydrodipyridin ist $C_{10}H_{10}N_2, H_4$ und haben auch auf verschiedene Weise, so durch Oxydation des Nicotins vermittelst Ferridcyankalium ein Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$ aus dem Nicotin dargestellt, das sie zum Unterschied von dem Anderson'schen Dipyridin Isodipyridin nannten.

Weidel und Russo haben inzwischen gezeigt, dass das Anderson'sche Dipyridin nicht ein Polymeres des Pyridins, sondern aus letzterem unter Wasserstoffaustritt entstanden ist, also ihm nicht die Formel $C_{10}H_{10}N_2$, sondern $C_{10}H_8N_2$ zukommt, es also ein Isomeres des Dipyridyls ist, das wir aus dem Phenanthrolin dargestellt und vor einem Jahre beschrieben haben. Sie haben ferner gezeigt, dass neben ihrem Isodipyridyl $C_{10}H_8N_2$ thatsächlich ein Dipyridyl $C_{10}H_{10}N_2$ entsteht und ersteres durch energische Reduction in ein sechsfach hydrirtes Product $C_{10}H_{14}N_2$, das mit dem Nicotin isomere Isonicotin übergeführt werden kann. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch die Vermuthung aufgestellt, dass das Nicotin gleichfalls von einem Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ abstamme, und zwar ein sechsfach hydrirtes Dipyridyl $C_{10}H_8N_2, H_6 = C_{10}H_{14}N_2$ sei.

Nachdem nun durch Oxydation des Nicotins in guter Ausbeute Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$ entsteht, von welcher wir gezeigt haben, dass sie die Stellung 1:3 besitzt, kann im Nicotin, obige Annahme als richtig vorausgesetzt, nur eines der drei folgenden Dipyridyle existiren:



Im letztangeführten Fall würden bei der Oxydation Nicotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure entstehen können, von welcher Skraup und Cobenzl gezeigt haben, dass sie die Parapyridincarbonsäure ist. Nachdem aber die γ-Säure sehr beständig ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach unter den Oxydationsproducten des Nicotins leicht aufgefunden worden wäre, wenn besagtes Dipyridyl im Nicotin anwesend ist, besonders Laiblin aber nicht die geringste Angabe in dieser Beziehung macht, dürfte wohl diese Möglichkeit ausgeschlossen sein.

Viel mehr für sich haben die ersten zwei Möglichkeiten. Die Formel 1 lässt Nicotinsäure und die sehr leicht lösliche und sehr leicht veränderliche Picolinsäure erwarten, die Formel 2 nur Nicotinsäure.

Beide Dipyridyle haben wir synthetisch erhalten, das erste aus dem Phenanthrolin, das zweite aus dem Pseudophenanthrolin. Von dem ersten leider so wenig, dass die Reduction derselben damals nicht versucht werden konnte.

Das *m*-Dipyridyl, das wir oben beschrieben haben, versuchten wir in folgender Art in ein Hexahydrodipyridyl zu verwandeln:

5 Grm. der Base wurden in überschüssiger, concentrirter Salzsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade mit 22 Grm. granulirtem Zinn reducirt; unter diesen Umständen ist die Wasserstoffentwicklung sehr gering, die bei Anwendung verdünnterer Salzsäure ziemlich energisch ist.

Nach vollständiger Lösung des Zinns wurde eingedampft. Die Lösung schied auch bei starker Concentration nichts Krystallisirtes ab, während nach unvollständiger Reduction ein schwerlösliches Zinndoppelsalz anschiesst.

Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit eingedampft hinterliess ein schwierig krystallisirbares, leicht lösliches Chlorhydrat, das mit KOH zerlegt kein Öl abschied, welches aber in reichlicher Menge durch Pottasche ausfiel. Es wurde behufs leichteren Trocknens mit Alkohol verdünnt, da Äther nur schwierig löste, der Alkohol durch Destillation im Wasserbade, dann durch immer höheres Erwärmen unter Durchleiten von Wasserstoff entfernt.

Bei der Destillation ging zwischen 287—289 uncorr. ein hellgelbes, dickes Öl über, das durch Analyse der Platindoppel-

verbindung als ein Hexahydro-*m*-Dipyridyl erkannt wurde. Es ist nicht empfindlich gegen Luft und Licht, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwierig in Äther löslich, reagirt sehr stark alkalisch und riecht intensiv narkotisch, der Schierlingspflanze sehr ähnlich. Es scheint Kohlensäure anzuziehen, zum wenigsten ist beim Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung des einige Tage bereiteten Körpers Gasentwicklung zu beobachten. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Pikrinsäure eine anfänglich beim Schütteln verschwindende Trübung, später fällt ein gelblich röthliches Öl aus, das bald in lichtgelbe Krystallkörner übergeht, die in Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich sind, bei 180° braun, bei 202—203° flüssig werden.

Die Lösung in Salzsäure scheidet erst nach tagelangem Stehen einige Krystallnädelchen ab und wird durch Ferridcyankalium nicht gefällt, auf Zusatz von Platinchlorid fällt aber ein orangerother, krystallinischer Niederschlag aus, der beim Liegen an der Luft eine etwas matte Farbe annimmt, krystallwasserfrei und ziemlich hygroskopisch ist.

0·3021 Grm. bei 105° getrocknet gaben 0·1039 Grm. Pt, 0·2280 Grm. CO_2 und 0·0723 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2.H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	34·09	34·39
C	20·97	20·58
H	2·79	2·65

Das Platinsalz einer Base $C_{16}H_{12}N_2$ würde verlangen: C 21·04, H 2·45, das einer Base $C_{10}H_{16}N_2$, C 20·90, H 3·13.

Die Zusammensetzung der Base ist also $C_{10}H_{14}N_2$, dieselbe wie die des Nicotins; bei der sonstigen grossen Ähnlichkeit beider Alkaloide glauben wir statt dem schleppenden Namen Hexahydrometadipyridyl die Bezeichnung Nicotidin vorschlagen zu sollen.

Das Nicotidin scheint stark giftig zu sein, der Geruch verursacht Kopfschmerzen und sonstiges Unbehagen, das ziemlich heftig auftrat, als beim Trocknen durch Pottasche und beim Destilliren das öftere Einathmen des Dampfes nicht zu vermeiden war.

Herr Professor S. Exner hatte die Güte, das Nicotidin in physiologischer Beziehung zu prüfen; wir sind ihm hiefür umsomehr dankbar, als das ihm zur Verfügung gestellte Material sehr gering war.

Er theilt uns mit:

„Über die physiologische Wirkung des Nicotidins kann ich nach einigen wenigen Versuchen die in dem Folgenden enthaltenen Andeutungen geben:

Ich erhielt 0·681 Grm. Nicotidin und versetzte dieselben mit 6·81 CC. Wasser.

Von dieser Lösung injicirte ich am 8. Juni um 11 Uhr 18 Minuten einem nicht ganz erwachsenen Kaninchen langsam 1·6 CC. in die vena jugularis externa. Schon während der Injection zeigte das Thier Zittern an den Extremitäten. Losgebunden und auf den Boden gesetzt, machte das Thier krampfhafte Vorwärtsbewegungen mit den Hinterbeinen, wobei es am ganzen Körper zitterte. Die Vorderbeine sind seitlich vom Körper weggestreckt und können nicht benützt werden, so dass das Thier mit Brust, Hals und Kopf auf dem Boden schleift. Auf plötzliches Berühren tritt ein einmaliges, reflectorisches Zucken auf. Die Pupillen sind bis zum Verschwinden der Iris erweitert, die Lippen blass; bedeutender Speichelfluss. Die Athemzüge an den im Allgemeinen tief eingezogenen Weichen auffallend sichtbar, sehr tief, 92 in der Minute. Die Muskeln der Extremitäten sind hart anzufühlen.

Um 11 Uhr 37 Minuten scheint das Thier sich zu erholen. Um die tödtliche Dosis des Nicotidins wenigstens annähernd zu erproben, injicirte ich jetzt in derselben Weise noch weitere 1·6 CC. meiner Lösung. Noch während das geschieht, bekommt das Thier Zittern der Extremitäten und geht gleich nach Vollendung der Injection, auf den Boden gelegt, unter Streckkrämpfen und Opistotonus zu Grunde.

Nach Beendigung der Krämpfe (also im Tode) zeigt sich den ganzen Rücken entlang ein eigenthümliches Wogen der Haare, welches auf fibrilläres Muskelzucken zurückzuführen ist.

13. Juni. Ich durchschnitt an einem Kaninchen den linken Halssympathicus und injicirte gleich nachher um 10 Uhr 10 Minuten 1 CC. meiner Lösung. Die Wunde wird schnell zugenäht und das Thier losgebunden. Ähnliche Krämpfe wie beim

ersten Versuche; die Hinterbeine sind nach hinten ausgestreckt, die Vorderbeine nach vorne und nach der Seite. Ungefähr jede $^1/_4$—$^1/_2$ Minute bekommt das Thier einen kurzdauernden Streckkrampf, der an gewisse Stadien der Strychninvergiftung erinnert. Die linke Pupille ist bei weitem weniger erweitert als die rechte, so wenig, dass man daran zweifeln kann, ob sie überhaupt eine abnorme Grösse hat. Die rechte Pupille bedeutend erweitert. An den Gefässen beider Ohren ist kein Unterschied wahrzunehmen. Starker Speichelfluss.

10 Uhr 25 Minuten. Das Thier beginnt sich zu erholen. An der Rückenhaut aufgehoben und auf den Boden gesetzt verharrt es wenigstens eine Zeit lang in normaler Stellung. Auf Druck versucht es Bewegungen zu machen; diese tragen noch den Charakter clonischer Krämpfe. 88 Athemzüge in der Minute. Um 10 Uhr 30 Minuten macht es die ersten selbstständigen Gehversuche. 10 Uhr 45 Minuten. Fortschreitende Erholung. Pupillendifferenz sehr deutlich. Der Speichelfluss ist so stark, dass eine kleine Lache unter dem Kopfe des Kaninchens entsteht, wo es einige Zeit gesessen hat.

11 Uhr 7 Minuten. Gehversuche immer noch krampfhaft, aber das Thier nähert sich in der Stellung der Norm.

11 Uhr 55 Minuten. Das Thier hat wieder normale Stellung angenommen. Rechte Pupille noch stark erweitert.

3 Uhr 8 Minuten. Pupillendifferenz noch sehr bedeutend, die willkürlichen Bewegungen tragen immer noch den Charakter von Krämpfen.

Am nächsten Morgen fand ich das Thier ziemlich normal, die rechte Pupille immer noch weiter als die linke. Am Nachmittag desselben Tages ging es — wie mir berichtet wurde — unter Krämpfen zu Grunde.

13. Juni. Um 10 Uhr 42 Minuten brachte ich einem Frosche 1 CC. meiner Lösung unter die Rückenhaut.

10 Uhr 48 Minuten. Das Thier sitzt in normaler Stellung, nur ist der Rücken stark nach oben concav. In dieser Stellung lässt sich das Thier, als wäre es aus Holz, verschieben, im Kreise herumdrehen, ja, es lassen sich die Zehen der Hinterbeine wegschneiden, ohne dass es sich rührt. Versucht man aber, es auf den Rücken zu legen, so richtet es sich wie ein normaler Frosch

wieder auf, und zieht man ihm ein Hinterbein vom Körper ab, so wird es in die Normalstellung zurückgebracht. Mit Ausnahme der genannten, an Opistotonus mahnenden Krümmung des Rückens und der dadurch entstandenen Hebung des Kopfes ist keine Spur eines Krampfes zu bemerken. Die Athmung ist eingestellt, Pupillen erweitert.

10 Uhr 55 Minuten. Das Thier, auf den Rücken gelegt, bleibt jetzt liegen; Herzschläge, durch die Haut gezählt, 36 in der Minute, während ein zum Vergleich benützter normaler Frosch 70 in der Minute hat.

11 Uhr 4 Minuten. Der Frosch macht immer weniger Abwehrversuche, wenn man seine Lage ändert. Auf den Bauch gelegt zieht er immer noch die Hinterbeine an den Leib und bringt sich dadurch in die normale Sitzstellung. Da ich durch die Haut keinen Pulsschlag mehr wahrnehme, so öffne ich das Thier, um das Herz direct zu beobachten, wobei auch keinerlei Schmerzensäusserungen sichtbar werden. Auf den Bauch gelegt nimmt es aber immer noch seine Normalstellung ein. Puls 29 in der Minute unregelmässig.

11 Uhr 25 Minuten. Fängt wieder an Reflexe auf Druck zu zeigen und macht Sprungversuche. 11 Uhr 30 Minuten. Puls 31 in der Minute. 11 Uhr 47 Minuten. Puls 18 in der Minute. 11 Uhr 55 Minuten. Bisweilen eine anscheinend willkürliche Bewegung mit den Hinterbeinen. Um 3 Uhr 8 Minuten finde ich das Thier todt.

Ein zweiter Frosch, dem ich $^1/_2$ CC. meiner Lösung in derselben Weise gegeben habe, zeigt dieselben Erscheinungen, nur treten sie langsamer auf. Auch er geht zu Grunde. In den vorgeschritteneren Stadien der Vergiftung und im Tode zeigt sich das Herz mit Blut überfüllt.

15. Juni. Den Rest meiner Flüssigkeit versetzte ich mit Phosphorsäure, bis ich eine schwach saure Reaction bekam. Die Flüssigkeit, die ich in dieser Weise hergestellt hatte, enthielt in 1 CC. 0·05 Grm des Giftes.

Ich vergiftete mit 1 CC. einen Frosch in der oben geschilderten Weise und bekam genau dieselben Resultate, nur traten entsprechend der geringeren Dosis, die Erscheinungen langsamer auf und fehlte die Contractur im Rücken und Nacken.

Diese Contractur hat höchst wahrscheinlich mit der Wirkungsweise des Giftes direct nichts zu thun und beruht auf der Reizung, welche die stark alkalische Flüssigkeit, unter die Rückenhaut gebracht, hervorruft.

Den Rest meiner Flüssigkeit, der noch 0·04 Grm. Nicotidin enthielt, injicirte ich am 16. Juni 1883 einem grossen Kaninchen in die vena jugularis externa, nachdem ich vorher den nervus sympathicus links durchschnitten hatte. Es zeigten sich auch hier wesentlich dieselben Resultate, wie bei der nicht neutralisirten Flüssigkeit. Das Thier hatte gleich nach der Injection Krämpfe, die aber entsprechend der geringeren Dosis nicht so heftig waren, als bei den früheren Versuchen. Doch fühlten sich auch bei anscheinender Ruhe die Muskeln hart an. Die linke Pupille normal, die rechte bedeutend erweitert. Starker Speichelfluss. Das Thier war nach $4^1/_2$ Stunden im Stadium der Erholung und wurde da zu anderen Zwecken getödtet.

Aus diesen spärlichen Versuchen ergibt sich, dass das Nicotidin ein Gift ist, das schon in Dosen unter einem Decigramm ein Kaninchen, in solchen von 5 Centigramm einen Frosch zu tödten vermag. Erzeugt Krämpfe, die bei Kaninchen einen gemischt clonischen und tonischen Charakter haben, bei Fröschen in keinem Falle clonisch waren. Es wirkt reizend auf die centralen Verbindungen des nervus sympathicus, zum mindesten was seine Pupillarfasern anbelangt und tödtet, wie nach den Versuchen an Fröschen zu vermuthen ist, durch Verlangsamung der Pulsfrequenz und schliesslichem diastolischem Stillstand des Herzens."

Die Überführung des *m*-Dipyridyls in eine dem Nicotin isomere, mit demselben aber nicht identische Base, gibt über die Constitution dieser Pflanzenbase nur in negativer Beziehung Aufschluss und es müssten nun Versuche angestellt werden, durch Reduction eines andern Dipyridyls Nicotin zu gewinnen, um positive Anhaltspunkte zu gewinnen. Wie schon oben erwähnt wurde, hätte da vor Allem die Reduction des Dipyridyls aus Phenanthrolin Interesse.

Bei allen ähnlichen Versuchen ist aber zu berücksichtigen, dass die Reduction der Dipyridyle und ähnlicher ungesättigterer Verbindungen zu gesättigteren ja eine grosse Zahl von isomeren Verbindungen liefern kann. Ob nun das Dipyridyl, das im Nicotin

angenommen wird, bei der Reduction auch wieder Nicotin und nicht etwa ein anderes Hexahydrodipyridyl liefert, ist fraglich und in dieser Beziehung ist die Thatsache bemerkenswerth, dass bei der Reduction der künstlich dargestellten Dipyridyle der Siedepunkt sich wenig erniedrigt, wenigstens siedet das

m-Dipyridyl bei 291—292, das Nicotidin bei 287—289, das γ-Dipyridyl[1] bei 293, das Dihydrodipyridyl[1] bei 286—290, das Isonicotin[1] „weit über 260“,

während umgekehrt, beim Übergang des Nicotins in das Isodipyridin, also das Dihydrodipyridyl, eine namhafte Siedepunktserhöhung eintritt, d. i. von 242° auf 274—275°.

Ohne vorstehender Auseinandersetzung besondere Bedeutung beizumessen, glauben wir aus denselben doch den Schluss ziehen zu dürfen, dass eine erschöpfende Untersuchung jener Körper, die aus dem Nicotin durch allmälige Wasserstoffentziehung zu gewinnen sind, die Constitution der Base von grösster Bedeutung und auch sonst in theoretischer Beziehung von Interesse sein müsste.

Ein Resultat unserer Arbeit lässt sich mit denen älterer Untersuchung zusammenfassen. Die bisherigen Versuche über Überführung von Diamiden des Benzols und Monamiden des Naphtalins haben nämlich übereinstimmend gezeigt, dass, wo bei der „Glycerincynthese“ die Umstände der Bildung eines phenanthrenartigen Körpers ebenso günstig sind, wie der eines „anthracenartigen“, immer der erste entsteht, so das β-Naphtachinolin aus β-Naphtylamin und die beiden Phenanthroline aus dem *m*- und *p*-Diamidobenzol, Thatsachen, die wohl in mehr als Zufälligkeiten begründet sind und denen vielleicht der Umstand an die Seite gesetzt werden kann, dass, mindestens im Wiener Gastheer, der Phenantrengehalt weit grösser ist, als der an Anthracen.

---

[1] Weidel und Russo, Monatshefte III, 869.

Notizen über Halogenderivate.

Von **R. Benedikt** und **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

1. Über die Verdrängung von Brom durch Chlor.

Behandelt man in Wasser suspendirtes Tribromresorcin mit Chlorgas, so bildet sich ein Derivat des Monochlordibromresorcins; es wird somit ein Theil des Broms durch Chlor verdrängt. Ganz ähnlich verhält sich Tribromphenol. [1] Es war uns nun für einige Versuche wichtig, zu wissen, ob diese Verdrängung unter Umständen eine vollständige sein könne.

Wir lösten vorerst 5 Grm. wasserfreies Tribromphenol in circa 30 CC. Chloroform auf und leiteten durch mehrere Stunden Chlorgas zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Kochen hindurch. Dabei trat keine Braunfärbung ein und beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb unverändertes chlorfreies Tribromphenol.

Stellt man den Versuch hingegen in eisessigsaurer Lösung an, so wird in der Siedehitze alles Brom ausgeschieden. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge von Chloranil in gelben Blättchen aus; die Mutterlauge gibt beim Verdunsten Krystalle, welche mit geringen Mengen eines zu Thränen reizenden Öles verunreinigt sind. Entfernt man das letztere durch Absaugen und krystallisirt aus kochendem Wasser um, so erhält man reines Trichlorphenol.

Somit ist nachgewiesen, dass Brom in organischen Verbindungen unter Umständen vollständig durch Chlor ersetzt werden kann.

---

[1] Benedikt. Monatshefte f. Ch. IV, 223.

2. Über die Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphloroglucin.

Jodderivate der Fettreihe sind wiederholt durch Erwärmen der betreffenden Chlor- und Bromderivate mit alkoholischer Jodkaliumlösung erhalten worden. Die Reaction gelingt auch mit aromatischen Verbindungen, z. B. Benzylchlorid,[1] wenn sie in den Seitenketten und nicht im Kerne substituirt sind. Über das Verhalten der letzteren Classe von Verbindungen gegen Jodkalium haben wir keine Angaben gefunden. Wir haben nun gehofft, mit Hilfe dieser Reaction zu dem noch unbekannten Trijodphloroglucin zu gelangen.

Vorversuche mit Tribromphenol und Tribromresorcin gaben ein wenig günstiges Resultat.

Tribromphenol verändert sich beim Kochen mit wässriger Jodkaliumlösung gar nicht, Tribromresorcin macht dabei etwas Jod frei, während sich die Lösung trübt, die Hauptmasse der Substanz bleibt aber unverändert.

Die Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphloroglucin ist hingegen eine ziemlich energische, der Verlauf der Reaction ist von den Mengenverhältnissen abhängig.

Kocht man 1 Theil Tribromphloroglucin (1 Mol.) mit 15 Theilen Wasser und 0·8—1 Theil Jodkalium (2—$2^1/_2$ Mol.), so entweichen bald beträchtliche Mengen Jod und es bildet sich ein schwerer Niederschlag, welcher ein heftiges Stossen der Flüssigkeit bewirkt.

Er wurde abfiltrirt, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6BrJ_2H_3O_3$
C.....	15·80	15·75
H	0·94	0·65
Br.	16·98	17·51
J.....	54·77	55·58
O	—	10·50.

[1] V. Meyer. Berl. Ber. 10, 311.

Diese Verbindung ist somit Bromdijodphloroglucin $C_6BrJ_2(OH)_3$. Sie bildet bräunliche Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter Jodabgabe zersetzen, ohne zu schmelzen.

Derselbe Körper entsteht in geringerer Menge, wenn man Tribromphloroglucin statt mit zwei, mit drei oder vier Molekülen Jodkalium kocht. Die Bildung eines Trijodphloroglucins wurde nie beobachtet, hingegen gehen mit der grösseren Menge des angewandten Jodkaliums stets auch grössere Mengen der Substanz in Form eines krystallisirbaren Körpers in Lösung.

Kocht man endlich mit 7 Molekülen Jodkalium, so entsteht ausschliesslich diese Verbindung; nach dem Erkalten bleibt Alles gelöst. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren wurde ein Rückstand gewonnen, welcher zur Entfernung des noch anhaftenden Jodes mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und sodann zweimal aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Krystalle erwiesen sich brom- und jodfrei und waren leicht mit Phloroglucin zu identificiren; dasselbe bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2C_6Br_3H_3O_3 + 7KJ + 6H_2O =$$
Tribromphloroglucin
$$= 2C_6H_6O_3 + 6KBr + KJO_3 + 3J_2 + 3H_2O$$
Phloroglucin.

---

3. Über die Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol.

Darstellung von Pentachlorphenol. Merz und Weith[1] schmelzen zur Darstellung von Pentachlorphenol 3 Theile Phenol mit 1 Theil Antimonchlorür im Wasserbade nnd chloriren sodann im Kochsalzbade bis zur Erschöpfung. Wir haben nach diesem Verfahren nur geringe Ausbeuten erhalten und dasselbe desshalb in folgender Weise modificirt.

5 Theile käufliches Trichlorphenol werden mit 1 Theil Antimonchlorür im Paraffinbade bei 200—220° chlorirt. Der Kolben, in welchem die Operation ausgeführt wird, steht mit

---

[1] Berl. Ber. 5, 458.

einem durch die Luft gekühlten, weiten Rückflussrohre in Verbindung. Das schwarze Product wird in verdünnte Sodalösung eingegossen, gekocht, abfiltrirt und das Kochen mit sehr verdünnten Sodalösungen so oft wiederholt, als noch etwas in Lösung geht. Die Filtrate fällt man mit Salzsäure aus, der Niederschlag wird abgepresst und zuerst aus verdünntem Weingeist, dann am besten aus Chloroform umkrystallisirt. Das Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn ist für grössere Mengen Pentachlorphenol nicht zu empfehlen, weil die Löslichkeit eine zu geringe ist; das Pentachlorphenol wird aber auf diese Weise am reinsten und zwar in Form grösserer, messbarer Krystalle erhalten.

Die Ausbeute betrug im Mittel 30 Percent vom angewandten Trichlorphenol.

Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol. Suspendirt man Pentachlorphenol in der für das Trichlorphenol beschriebenen Weise[1] in verdünnter Salzsäure und leitet Chlor ein, so bleibt das Pentachlorphenol sehr lange unverändert und erst nach mehrtägiger Einwirkung findet man es meist vollständig in ein dünnflüssiges, zu Thränen reizendes Öl verwandelt, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrt und nicht weiter untersucht wurde.

Nur einmal wurde an Stelle dieses Öles ein festes Product erhalten. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn schied sich zuerst unverändertes Pentachlorphenol aus, die Mutterlauge gab beim Verdunsten grosse, wohlausgebildete gelbe Krystalle, welche bei 46° schmolzen und beim Erhitzen Chlor abgaben.

Bei der Chlorbestimmung wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für C_6Cl_6O
Cl.....	70·68	70·77.

Erwärmt man diese Substanz mit Zinn und Salzsäure, so wird die anfangs geschmolzene, gelbe Masse bald fest und weiss, und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Pentachlorphenols.

---

[1] Monatshefte f. Ch. IV, 233.

Somit müsste diese Verbindung als Pentachlorphenolchlor $C_6Cl_5.OCl$ angesprochen werden. Gegen diese Auffassung spricht aber der niedrige Schmelzpunkt, wie sich aus der Vergleichung mit den Schmelzpunkten der bereits bekannten Chlor- und Bromderivate des Phenols ergibt:

Tribromphenol	92°	Tribromphenolbrom	118°
Tetrabromphenol	120°	Tetrabromphenolbrom	121°
Pentabromphenol	222°	Pentabromphenolbrom	128°
Trichlorphenol	67—68°	Trichlorphenolchlor	119°
Pentachlorphenol	186—187°	Pentachlorphenolchlor	?

Zudem ist von Langer[1] durch Chloriren von Pentachloranilin in Eisessig ein Körper erhalten und als Hexachlorphenol $C_6H_5.OCl$ bezeichnet worden, welcher bei 106° schmilzt und somit weit besser in die obige Reihe hineinpasst.

Wir haben uns nun bemüht, Langer's Hexachlorphenol direct aus Phenol herzustellen und zu diesem Zwecke 20 Grm. Pentachlorphenol durch ganz gelindes Erwärmen in 150 CC. Eisessig gelöst, Chlor eingeleitet und hierauf in eine Schale ausgegossen. Nach 24 Stunden hatte sich der grösste Theil des Reactionsproductes ausgeschieden; es wurde aus Petroleumäther umkrystallisirt und sodann analysirt.

	Gefunden		Berechnet für C_6Cl_8O
C	19·26		19·35
H	0·20		—
Cl	76·33	76·85	76·34
O	—		4·31.

Dieser Körper ist somit nicht das gesuchte Hexachlorphenolchlor, sondern ein Additionsproduct desselben, Hexachlorphenolchlorid $C_6Cl_5O.Cl.Cl_2$. Es bildet zollgrosse, wohlausgebildete, glänzende, farblose bis weingelbe Säulen, welche bei 102° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren. Von warmer Kalilauge wird es unter Zersetzung

[1] Berl. Ber. 15, 1331.

gelöst, aus der gelben Flüssigkeit fällt Salzsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag. Von Zinn und Salzsäure wird es zu Pentachlorphenol reducirt.

Die vom Hexachlorphenolchlor abgegossenen, eisessigsauren Mutterlaugen wurden mit Wasser vermischt und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein geringer Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren einen Chlorgehalt von 70·03 Percenten besass, bei circa 100° schmolz und somit wahrscheinlich mit dem Hexachlorphenol Langer's identisch ist.

Sowohl der letzgenannte, als der bei 46° schmelzende Körper sind so schwer zu beschaffen, dass wir uns genöthigt sahen, von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abzusehen, so interessant es auch wäre, diesen merkwürdigen Isomeriefall aufzuklären.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass sowohl das Trichlorphenolchlor als das Hexachlorphenolchlorid mit Benzol und Chloralumium angenehm riechende Öle geben, wahrscheinlich Tri- und Pentachlorphenoläther $C_6Cl_3H_2.OC_6H_5$ und $C_6Cl_5.O.C_6H_5$.

Über Nitroresorcinsulfosäure.

Von **K. Hazura.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Weselsky habe ich das Studium über das bei 115° schmelzende, nichtflüchtige Mononitroresorcin aufgenommen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Erhitzt man Mononitroresorcin in Partien von 15 Grm. mit 13·7 CC. conc. Schwefelsäure auf eine Temperatur von 80—90° C., so löst sich dasselbe in der Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe auf. Giesst man das Reactionsproduct in kaltes Wasser, so scheidet sich in geringer Menge ein krystallinisches Nebenproduct aus, während die Nitroresorcinsulfosäure in der rothbraunen Lösung verbleibt. Die Temperatur von 80—90° C. ist für die Reaction die günstigste. Erhitzt man über 100° C., so ist die Ausbeute an Nitroresorcinsulfosäure qualitativ und quantitativ eine schlechtere. Bei 110° C. tritt unter stürmischer Gasentwicklung vollständige Verkohlung ein.

Im Ganzen erhielt ich nach wiederholten Versuchen aus 100 Grm. Mononitroresorcin beiläufig 2 Grm. dieses Nebenproductes. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle in warzenförmigen, lichtrothen Krystallen erhalten.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)_2(OH)_4$
	I.	II.	
C	46·46	46·76	46·75
H	3·01	3·10	2·60

Dieselben stimmen nahezu auf die Formel eines Dinitrodiresorcins.

Dasselbe ist in Wasser und Alkohol schwer löslich; leicht löslich in Ammoniak und aus dieser Lösung mit Essigsäure wieder fällbar. Es bräunt sich bei 170° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Es ist aus dem Mononitroresorcin durch Oxydation entstanden.

$$2C_6H_3(NO_2)(OH_2)_2 = H_2 + C_{12}H_4(NO_2)_2(OH)_4$$

Das Filtrat von Dinitrodiresorcin wurde zur Gewinnung der Nitroresorcinsulfosäure bis zur Syrupdicke eingedampft und erkalten gelassen, wobei des Ganze zu einem dicklichen Brei erstarrte. Die Masse wurde, um sie von dem grössten Theile der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, auf Thonplatten aufgestrichen; nachdem sie trocken geworden, in möglichst wenig Wasser gelöst und unter der Pumpe krystallisirt.

Die Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3H)(OH)_2 + 1\frac{1}{2}aq$
	I	II	III	
C	27·23	—	—	27·48
H	2·30	—	—	1·90
S	—	12·12	12·25	12·21

Die Mononitroresorcinsulfosäure krystallisirt in gelblich weissen Schuppen, die sich fett anfühlen. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 124—125° C.

Barytsalze der Nitroresorcinsulfosäure.

I. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(OH)_2 + 2aq$,

Dieses Salz erhält man, wenn man zu einer wässerigen conc. Lösung der Sulfosäure so lange Ätzbaryt hinzufügt, als der krystallinische Niederschlag schwefelgelb und nicht citronengelb gefärbt ist. Derselbe wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt und man erhält dann das Barytsalz in grossen Nadeln von schwefelgelber Farbe. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(OH)_2+2aq$
	I	II	III	
Ba	20·03	20·40	—	20·24
H_2O	—	—	10·83	10·64

II. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(Oba)(OH)+2aq$.

Fügt man zu der Lösung des schwefelgelben Salzes noch weiters Ätzbaryt hinzu, so erhält man eine Ausscheidung von citronengelben Schuppen. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich; löslich in siedendem. Sie ergaben aus Wasser umkrystallisirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(Oba)(OH)+2aq$
	I	II	III	
Ba	34·07	33·75	—	33·74
H_2O	—	—	8·74	8·87

III. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(O_2Ba)+5aq$.

Löst man das citronengelbe Salz in viel siedendem Wasser auf und fügt eine heisse Lösung von Ätzbaryt im Überschusse hinzu, so krystallisirt dieses Salz in Nadeln von blutrother Farbe heraus, in welchem alle drei ersetzbaren Wasserstoffe der Sulfosäure durch Baryum vertreten sind.

Die Analyse des unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(O_2Ba)+5aq$
	I	II	
Ba	39·10	39·04	38·96

Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Barytsalze beim Erhitzen. Während das schwefelgelbe Salz schon bei 125° verkohlt,

verträgt das citronengelbe eine Temperatur von 145° C. und das blutrothe von 180° C., ohne sich zu zersetzen.

Durch Zersetzung des ersten Barytsalzes mit in Wasser löslichen Sulfaten, so z. B. mit denen des Kalium, Kupfer, Kobalt und Nickel, lassen sich nitroresorcinsulfosaure Salze darstellen, welche in Wasser löslich sind. Das Kupfer, Kobalt und Nickelsalz krystallisiren in langen Nadeln. Aus dem Kalisalz kann man auch durch Zusatz von Ätzkali zwei, den Barytsalzen entsprechende Kalisalze darstellen.

Einwirkung von Brom auf die Mononitroresorcinsulfosäure.

Diese Säure gibt kein Bromderivat. Beim Bromüren, sowohl in essigsaurer, als auch in wässeriger Lösung, wird die Sulfogruppe abgespalten und durch Brom ersetzt. Man erhält das bei 147° schmelzende, von Weselsky beschriebene Dibromnitroresorcin.[1]

Behandlung der Mononitroresorcinsulfosäure mit Sn und HCl.

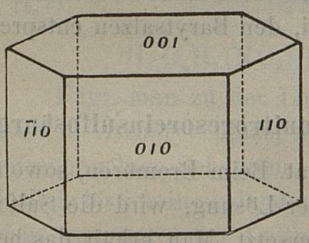
Beim Erhitzen dieser Säure mit Sn und HCl fällt das Reductionsproduct zum grössten Theile schon in der Hitze heraus, ein anderer Theil scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ab. Das Filtrat von demselben wurde neuerdings mit Sn und HCl behandelt, bis die Flüssigkeit von Ätzkali nicht mehr gelb gefärbt erscheint, somit keine unreducirte Nitroverbindung mehr vorhanden war. Der ausgeschiedene Körper ist dieAmidoresorcinsulfosäure. Sie wurde aus Wasser umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen, in 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6(NH_2)(SO_3H)H_2(OH)_2$
	I	II	III	IV	
C	34·98	—	—	—	35·12
H	3·70	—	—	—	3·41
S	—	15·33	15·36	—	15·61
N	—	—	—	6·75	6·83

[1] Annalen d. Chemie, 164. 7.

Die Amidosulforesorcinsäure krystallisirt ohne Krystallwasser in röthlich weissen Krystallen, die sich beim Umkrystallisiren durch Oxydation grün färben.

Herr Prof. L. Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen. Er theilt darüber mit:



Krystallsystem: prismatisch.
a : b = 1 : 1·1674
beob. Flächen 001.010.110

	beobachtet	berechnet
010 : 001 =	90° 0′	—
110 : $\bar{1}$10 =	99° 20′	—
110 : 010 =	49° 25′	49° 40′

Da einige der Flächen gekrümmt auftreten, so sind die Messungsresultate nicht sehr genau.

Die Amidoresorcinsulfosäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. In Ätzkali lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit auf; die Lösung bleibt einige Augenblicke farblos, färbt sich dann blau, später grün und endlich schwarz. Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der bei Zusatz von kohlensaurem Natron braunviolett erscheint. Bleiessig gibt einen weissen Niederschlag, der an der Luft veilchenblau wird. Beim Erhitzen verkohlen die Krystalle, ohne zu schmelzen.

In die Mutterlauge der Amidoresorcinsulfosäure wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat im Kohlensäurestrom bis zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen, nadelförmigen Krystalle lassen sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, hingegen erhält man den Körper aus conc. Salzsäure in kleinen, weissen, luftbeständigen Krystallen. Sie sind in Wasser löslich, und geben mit Ätzkali dieselben Farbenreactionen, wie die Amidoresorcinsulfosäure. Bleiessig erzeugt eine veilchenblaue Lösung, aus der sich nach längerer Zeit ein blauer schwarz werdender Niederschlag ausscheidet. Silbernitrat fällt aus der Lösung Chlorsilber, die Flüssigkeit färbt sich dann gelb. Die Substanz ist schwefelfrei und chlorhältig. Die Analyse ergab: C. 36·27, H. 3·80, Cl. 17·73 in

100 Theilen, mithin Zahlen, die mit jenen für ein salzsaures Amidoresorcin oder ein salzsaures Diamidoresorcin gerechneten übereinstimmen.

$C_6(NH_2)H_3(OH)_2 \cdot HCl + 2aq$ verlangt: C. 36·46, H. 4·06, Cl. 17·98

$C_{12}(NH_2)_2H_4(OH)_4 \cdot 2HCl + 4aq$ verlangt: C. 36·64, H. 3·56, Cl. 18·07.

Vom salzsauren Amidoresorcin unterscheidet sich jedoch diese Substanz durch ihre physikalischen Eigenschaften und das Verhalten gegen Silbernitrat.

Ob sie durch Reduction des der rohen Nitroresorcinsulfosäure anhängenden Dinitrodiresorcins entstanden ist, konnte ich wegen Mangel an Materiale vorläufig nicht entscheiden.

Die Amidoresorcinsulfosäure gibt beim andauernden Behandeln mit Sn und HCl einen schwefelfreien Körper, der aber mit KHO eine, von der soeben erwähnten analysirten Substanz verschiedene Reaction gibt.

Über die beiden, noch unaufgeklärten, schwefelfreien Substanzen werde ich nächstens berichten.

Derivate des Amylbenzols.

Von **F. W. Dafert.**

(Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

Das Amylbenzol $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ wurde 1867 von Lippmann und Luginin[1] aus Benzylidenchlorid und Zinkäthyl erhalten und habe ich vor kurzem[2] seine Bildungsweise aus Benzotrichlorid mitgetheilt.

Ich gebe im Folgenden die Beschreibung einiger Derivate dieses Kohlenwasserstoffes, die ich bis jetzt näher untersucht habe.

Bereitung des Amylbenzols.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde in Zinkäthyl im geringen Überschusse und mit dem gleichen Volum Benzol verdünnt, Benzylidenchlorid (S. P. 203°—206° C.) eingetragen. Beide Präparate waren chemisch rein, ersteres nach Gladstone und Tribe,[3] letzteres aus Benzaldehyd und Chlorphosphor bereitet. Der Eintritt der Reaction, der sich durch Zischen und, wenn die Temperatur steigt, durch heftige Dampfentwicklung bemerkbar macht, erfolgt bei starker Abkühlung erst nach längerer Zeit, wesshalb es gerathen erscheint, entweder bei gewöhnlicher Temperatur die Operation zu beginnen oder sogar durch Vorwärmen auf etwa 40° C. die Reaction einzuleiten. Dieselbe geht dann ruhig und regelmässig von statten, wenn man das Chlorid tropfenweise zusetzt und bei starkem Auftreten von Dämpfen wieder auf die gewöhnliche Temperatur abkühlt.

Der Zutritt von Luft in den wegen des Zinkäthyls immer mit Kohlensäure gefüllten Kolben verursacht das Auftreten von

---

[1] Lippmann, Luginin. Z. 1867, p. 666.

[2] Dafert. Sitzb. d. k. Acad. 1883, Jänn.-Heft p. 460.

[3] Gladstone, Tribe. Bd. 6, p. 473.

braunen, harzigen Massen, die sich in dem im Gefässe befindlichen Zinkäthyl ohne Braunfärbung lösen, wenn dasselbe bereits durch Umsetzung entstandenes Zinkchlorid enthält. Das Auftreten dieses secundären Processes beeinträchtigt die Ausbeute bedeutend und ist daher sorgfältig zu vermeiden. Nach beendigter Reaction wurde der erhaltene Brei in salzsäurehältiges Wasser eingetragen und das oben schwimmende blassgelbe Öl mit kohlensaurer Natriumlösung und Wasser gewaschen, filtrirt, getrocknet und nachdem das Benzol am Wasserbade der Hauptmenge nach abdestillirt worden war, fractionirt. Die von 170° bis 190° C., 190° bis 210° C. und von 210° C. bis ausserhalb der Thermometergrenze übergehenden Partien wurden gesondert aufgefangen.

Fraction I von 170° bis 190° C. siedend, eine trübe, gelbe leicht bewegliche Flüssigkeit, enthielt noch chlorhältige Producte, die durch Fractioniren nicht zu entfernen waren, wesshalb sie mit dem doppelten Volum einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Blei im zugeschmolzenen Rohre auf 160° C. erhitzt wurde. Nach zwölfstündigem Erhitzen erwies sich die nun vollständig klare, oben schwimmende Flüssigkeitsschichte als chlorfrei und wurde zur Entfernung von gebildetem Benzaldehyd mit sauerer schwefeligsaurer Natriumlösung geschüttelt. Das nunmehr entchlorte Product wurde nach dem Trocknen mehrmals fractionirt und ging der Hauptmenge nach zwischen 178° bis 180° C. über. Es war das reine Amylbenzol, eine stark lichtbrechende, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dichte bei 21° C. 0·8731 beträgt. Es ist gegen Reagentien sehr widerstandsfähig und löst sich nur in geringer Menge in Schwefelsäure und Salpetersäure. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt schwach.

Es entsteht hiebei im ersten Falle immer die Monosulfosäure $C_{11}H_{15}SO_3H$, deren Bariumsalz sich durch Fällen der überschüssigen Schwefelsäure aus der Lösung des Amylbenzols in eben diesem Reagens mit Bariumcarbonat und durch Eindampfen des Filtrats in Gestalt von grossen, perlmutterglänzenden Blättchen erhielt, welche mit $1^1/_2$ aq. krystallisiren und in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen zersetzen sich dieselben.

I. 0·4417 Grm. des Bariumsalzes gaben 0·1662 Grm. SO_4Ba.
II. 0·4645 Grm. gaben beim Erhitzen auf 105° C. 0·0197 Grm. Wasser ab.
III. 0·2814 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·4432 Grm. CO_2 und 0·1291 Grm. H_2O.
IV. 0·3214 Grm. gaben 0·1200 Grm. SO_4Ba.
V. 0·2651 Grm. gaben 0·0114 Grm. Wasser ab.

In 100 Theilen

	Gefunden					Berechnet für $C_{44}H_{60}S_4O_{12}Ba_2 + 3aq.$
	I	II	III	IV	V	
Ba	22·16	—	—	21·99	—	22·16%
C	—	—	42·90	—	—	42·71%
H	—	—	5·18	—	—	5·34%
aq.	—	4·25	—	—	4·30	4·36%

Die Analysen I—III sind aus einem Salze, das durch Auflösen von $C_{11}H_{16}$ in einem grossen Überschusse von englischer Schwefelsäure dargestellt wurde, während das zu den Analysen IV—V verwendete Präparat aus rauchender Schwefelsäure und dem Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Amylbenzol entstehen mit Wasserdampf flüchtige, theils ölige, theils feste, eigenthümlich und lang anhaftend riechende Nitroproducte, welche mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt als Reductionsproducte, eine Base (deren salzsaures Salz seidenglänzende, weisse Nadeln vorstellt) und einen intensiv purpurrothen Farbstoff liefern, welche noch nicht näher studirt wurden.

Die Ausbeute an Amylbenzol betrug im günstigsten Falle 40% des angewandten Benzylidenchlorids.

Fraction II von 190° bis 210° C. siedend, enthielt der Hauptmenge nach Benzylidenchlorid, welches trotz des überschüssigen Zinkäthyls unverändert geblieben war. Die Umsetzung ist also keine vollständige, sondern bleiben circa zwei Percente des angewandten Chlorids unverändert.

Fraction III von 210° C. an übergehend, war ein dickes rothes Öl mit dem charakteristischen Geruch der Paraffine. Da ich jedoch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure eine

partielle Zerstörung wahrnahm und das Rückbleiben eines aromatisch riechenden Öls beobachtete, unterzog ich die ganze der Menge nach ziemlich bedeutende Fraction der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Bei anhaltendem, schwachem Erwärmen blieb ein gelbes Öl zurück, das erst bei stärkerem Erhitzen angegriffen wurde. Ich zog es daher von der unten befindlichen Schwefelsäure ab, löste es in Alkohol und fällte es mit Wasser, um es wenigstens theilweise zu entfärben. Nach dem Trocknen wurde es destillirt, u. zw. in der Retorte und ohne Thermometer, da die Quecksilbersäule rapid an die Thermometergrenze stieg. Das erhaltene Destillat ging wiederholt, derselben Behandlung unterzogen, fast ohne Rückstand über.

I. 0·1100 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3621 Grm. CO_2 und 0·1021 Grm. H_2O.

II. 0·2014 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·6647 Grm. CO_2 und 0·1813 Grm. H_2O.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{30}$
	I	II	
C.....	89·73%	90·01%	89.79%
H	10·30%	10·00%	10·21%.

Die beiden Verbrennungen wurden mit verschiedenen Fractionen ausgeführt.

Die Dampfdichte nach Meyer im Bleibade ausgeführt, ergab kein Resultat, da die Substanz unter Abscheidung von Kohle zersetzt wurde.

Die Bestimmungen der Analyse sprechen für einen Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$, dessen Auftreten und vermuthliche Constitution sich aus dem Folgenden erklären lässt.

Wenn die Menge der oben erwähnten braunen Krusten, welche durch Einfluss von Sauerstoff bei der Darstellung von $C_{11}H_{16}$ entstehen, zunimmt, so vermehrt sich, wie ich häufig beobachten konnte, das auftretende Quantum des mit der Formel $C_{22}H_{30}$ bezeichneten Körpers, u. zw. auf Kosten des Amylbenzols. Aus dieser Thatsache verbunden mit der Löslichkeit der beobachteten braunen Kruste in zinkchloridhältigem Zinkalkyl, gewinnt

die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass dieser Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$ die Constitutionsformel

$$(C_{11}H_{15})—(C_{11}H_{15})$$

besitzt, d. h. entstanden ist, durch Condensation eines sauerstoffhältigen Derivates des Amylbenzols (eben der in Rede stehende braune Körper) durch Zinkchlorid, also vielleicht ein Diamylphenyl ist.

Dasselbe ist ein blassgelbes, eigenthümlich riechendes Öl, das sich mit Alkohol und Äther, nicht aber mit Wasser mischt, über 360° C. siedet und bei 0° C. nicht erstarrt. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Hitze auf, Brom und Jod, letzteres beim Erwärmen, wirken substituirend.

Einwirkung von Brom auf $C_{11}H_{16}$.

Um ein Atom Brom in die Seitenkette des Amylbenzols zu substituiren, wurde in den kochenden Kohlenwasserstoff die entsprechende Menge Brom eingetragen. Die Reaction ist sehr lebhaft und geht ohne Verkohlung vor sich. Die früher farblose Flüssigkeit verwandelt sich in ein schweres, dunkelbraunes, aber trotzdem durchsichtiges Öl, während reichlich Bromwasserstoffsäure entweicht. Nach vollendeter Einwirkung wurde das erhaltene Product mit kohlensaurer Natriumlösung und Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet. Da es unter gewöhnlichen Umständen nicht unzersetzt flüchtig war (sein Destillations- und Zersetzungspunkt liegt bei 188—190° C.), wurde es im Vacuum destillirt. Obgleich das zu Beginn übergehende Öl klar und farblos war, machte sich doch auch hier bald Zersetzung und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure bemerkbar, verbunden mit Undurchsichtig- und Braunwerden des Destillats gegen Schluss der Operation. Daher wurden bei Wiederholung der Destillation die ersten klaren Übergänge gesondert aufgefangen und nach dem Waschen und Trocknen der Analyse unterzogen.

0·2076 Grm. gaben 0·1757 Grm. BrAg.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}Br$
36·02%	35·24%

Bedenkt man die partielle Zersetzung der Substanz unter Bromwasserstoffsäureabspaltung, so erscheint trotz des um 0·8% zu hohen Ergebnisses der Analyse die Identität mit dem erwarteten Produkt: $C_{11}H_{15}Br$ fast sicher erwiesen. Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen[1] ist die Constitution des Bromids der Formel

$$C_6H_5 . CH\begin{cases} CH\,Br . CH_3 \\ CH_2 . CH_3 \end{cases}$$

entsprechend, also β Bromamylbenzol.

Es ist ein schwach gelb gefärbtes, an der Luft rauchendes, die Augen heftig angreifendes Öl, welches bei 21° C. eine Dichte von 1·2834 besitzt und im Vacuum bei 40 Mm. Druck zwischen 77°—80° C. unter theilweiser Veränderung übergeht. Es spaltet, wie aus den folgenden Versuchen hervorgehen wird, sehr leicht Bromwasserstoffsäure ab.

Einwirkung von H_2O auf $C_{11}H_{15}Br$.

Schon beim blossen Stehen der Halogenverbindung mit Wasser konnte ich eine stattfindende Veränderung wahrnehmen, da sich immer neue Meugen Bromwasserstoffsäure abspalteten und die früher am Boden befindliche Bromidschichte specifisch leichter wurde. Bevor ich diese Beobachtung machte, hatte ich bereits in der Absicht, nach der Methode von Niederist[2] einen Alkohol darzustellen, die anhaltende Einwirkung von kochendem Wasser auf das vorliegende Bromproduct studirt. Bekanntlich fand Niederist, dass derartig behandelte Bromide ihr Brom gegen die Hydroxilgruppe austauschen im Sinne der Gleichung:

$$R . Br + H . HO = R . HO + BrH,$$

also in meinem Falle ein Amylbenzylalkohol entstehen müsste.

---

[1] Man vergleiche Fittig und Kieso w A. 144, p. 282. Das substituirte Chlor tritt in die endständige Methylgruppe, das Brom dagegen gelangt unter sonst gleichen Verhältnissen in ein früheres Glied der Seitenkette (z. B. bei Äthylbenzol $C_6H_5CH_2CH_3$ kommt dem Chlorproducte die Formel $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, dem Bromproducte aber $C_6H_5CHBrCH_3$, zu). Dass in unserem Falle das Brom den am schwersten zu substituirenden dritten Wasserstoff der direct an den Kern gelagerten Methylgruppe vertritt, ist mehr als unwahrscheinlich. Siehe übrigens p. 328.

[2] Niederist A. 196. p. 353.

In einem geräumigen Kolben wurden zwei Liter Wasser zum Kochen erhitzt und nach dem Verbinden mit dem Rückflusskühler 20 Grm. Bromid tropfenweise eingetragen und immer mit der neuerlichen Zugabe gewartet, bis der zuerst am Boden befindliche Tropfen an die Oberfläche gestiegen. Setzt man die ganze zu verarbeitende Menge auf einmal zu, so bedeckt sie den Boden des Gefässes und es werden in Folge plötzlicher, stürmischer Reaction, sowie Auftreten von Siedeverzug die Kolben leicht zertrümmert. Nach beendigter Operation erhitzte ich noch circa 12 Stunden und wurde dann die oben schwimmende Schichte, ein gelbes, angenehm riechendes Öl vorsichtig abgehoben, während der rückbleibenden Flüssigkeit die in geringer Menge gelösten Bestandtheile durch Äther extrahirt werden können. Nach dem Waschen und Trocknen wurde die, wie sich ergab, noch bromhältige Flüssigkeit mit Natrium im Rohre tagelang auf 170° bis 180° C. erhitzt und ging dann vollständig entbromt zwischen 175°—180° C. der Hauptmenge nach über. Diese Thatsache erschien mir bei Vergleichung der Siedepunkte der isomeren Alkohole, die alle bedeutend höher liegen, mit der Vermuthung nicht in Einklang zu bringen, dass ich es hier mit dem gesuchten Amylbenzylalkohol zu thun habe. Die mit dem Producte ausgeführte Verbrennung bestätigte die Berechtigung meiner Zweifel.

0·2006 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·6625 Grm. CO_2 und 0·1746 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}$
C.....	90·09%	90·41%
H	9·70%	9·59%.

Sonach hatte ich es hier mit einem der Styrolreihe angehörigen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ oder vielleicht mit einem polymeren desselben $(C_{11}H_{14})_x$ zu thun.

Derselbe musste auch aus dem Bromid auf dem gewöhnlichen Wege:

$$C_{11}H_{15}Br + KOH = BrK + H_2O + C_{11}H_{14}$$

zu erhalten sein und untersuchte ich daher, um durch Vergleichung die Identität der beiden Producte zu constatiren, die

Einwirkung von KOH auf das Bromid des Amylbenzols.

Ich erhitzte dasselbe mit dem doppelten Volum alkoholischer Kalilösung im zugeschmolzenen Rohre am Wasserbade und war die Reaction nach circa 4 Stunden beendigt. Aus dem schweren Bromid war eine leicht bewegliche, oben schwimmende Schichte geworden und reiche Ausscheidung von Bromkalium bemerkbar. Die gewaschene und getrocknete Flüssigkeit wurde mittelst Natrium durch Erhitzen im Rohre auf circa 200° C. entbromt und ging bei dem darauffolgenden wiederholten Fractioniren fast vollständig in zwei Partien über, die eine von 173°— 177° C., die zweite von 208°—212° C. siedend. Anfangs ging das ganze Product bei circa 180°—185° C. über und bei jedem neuen Destilliren konnte eine ziemlich bedeutende Menge des niedrig siedenden Antheils dem höher siedenden zugetheilt werden, was auf Rechnung einer beim Siedepunkte stattfindenden Polymerisation zu setzen ist, wie sich später ergeben wird.[1] Der grösste Theil des Amenylbenzols, wie ich den neuen Kohlenwasserstoff benennen will,[2] geht jedenfalls schon bei der Behandlung mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr in das Diamenylbenzol über.

Amenylbenzol und Diamenylbenzol.

Sowohl das durch Einwirkung von Wasser, als von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid $C_6H_5C_5H_{10}Br$ erhaltene Präparat ist ein im reinen Zustande stark lichtbrechendes Liquidum von angenehmem, aromatischen, lange anhaftenden Geruche, dessen Siedepunkt bei 173° C. liegt, das sich aber sehr leicht polymerisirt und dann als Gemenge von 173° bis 208° C. übergeht, während die, wie die nachfolgenden Bestimmungen ergeben werden, von 208°—212° C. destillirenden Mengen mit der Modification $C_{22}H_{28}$ Diamenylbenzol identisch sind.

I. 0·1539 Grm. der von 175°—177° C. siedenden Fraction ergaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·5120 Grm. CO_2 und 0·1300 Grm. H_2O.

---

[1] Vgl. auch Perkins Vinylisopropylbenzol. J. of the chem. S. 1877, p. 660.

[2] Der in Beilsteins Handbuch eingeführten Nomenclatur entsprechend. Ebendort p. 1193.

II. 0·1901 Grm. der von 208°—212° C. siedenden Fraction gaben 0·6288 Grm. CO_2 und 1675 Grm. H_2O.

III. 0·1560 Grm. eben derselben Substanz gaben 0·5166 Grm. CO_2 und 0·1368 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{11}H_{14}$
C....	90·73	90·21	90·30	90·41%
H....	9·37	9·78	9·76	9·59%.

Die Dampfdichten wurden nach Meyer bestimmt und folgende Resultate erhalten:

I. 0·1392 Grm. der von 173°—177° C. siedenden Substanz gaben bei einem Barometerstande von 718·8 Mm. (corr. und auf 0° red.) 14·5 Ctm. Luft von der Temperatur $t = 17°$, als sie im Naphtalindampf erhitzt wurden.

II. 0·1392 Grm. desselben Körpers im Naphtalindampf erhitzt gaben bei einem Barometerstande von 717·4 Mm. (corr. und auf 0° reducirt) 14·6 Ctm. Luft von 16° C.

III. 0·1728 Grm. der von 208°—210° siedenden Flüssigkeit gaben im Dampf des Acetanilids erhitzt 15·3 Ctm. Luft, wobei $B_0 = 717·7$ Mm. und $t = 18°$ war.

IV. 0·1724 Grm. eben dieser Substanz verdrängten im Dampfe des Acetanilids 11·9 Ctm., wobei $B_0 = 718·4$ Mm. und $t = 16°$ war.

V. 0·1355 Grm. des von 173°—177° C. übergehenden Kohlenwasserstoffes verdrängten im Bleibade erhitzt 30·3 Ctm. Luft. $B_0 = 711·2$ Mm., $t = 16°$. Zersetzung sichtbar.

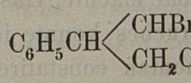
VI. 0·1728 Grm. des von 208°—210° siedenden Productes gaben bei der Temperatur des schmelzenden Bleis und bei $B_0 = 711·3$ Mm. und $t = 16°$ 27·2 Ctm. verdrängte Luft. Zersetzung sichtbar.

Sonach gefunden:

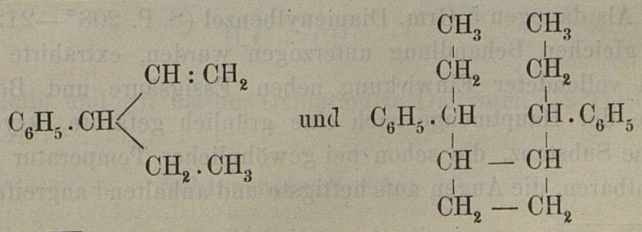
Fraction S.P.	Gefundene Dampfdichten			Berechnete D.D.
	bei 218° C.	bei 295° C.	bei ca. 325° C.	
173°—177° C. ($C_{11}H_{14}$)	I. 8·505 II. 8·528[1]		V. 3·952(?)	5·057
208°—212° C. ($C_{22}H_{28}$)		III. 10·152 IV. 10·215	IV. 3·990(?)	10·114

Die ungesättigte Verbindung $C_{11}H_{14}$ konnte ich aus den oben angeführten Gründen nicht rein erhalten, wohl aber die von 208° bis 210° übergehende, gesättigte. Die von 173°—200° destillirenden Gemenge absorbirten unter Verschwinden der Bromfarbe mit Zunahme des Siedepunktes abnehmende Mengen Brom und addiren es wohl dem Charakter der Verbindung entsprechend zu $C_{11}H_{14}Br_2$. Dieses Bibromid stellt ein die Augen heftig angreifendes Öl vor, welches ich bis jetzt nicht in analysenfähigem Zustande erhalten konnte und dem Kalilauge Brom entzieht. Auf Diamenylbenzol ist Brom in ätherischer Lösung ohne Wirkung, während es beim Erhitzen substituirend wirkt. Der Kohlenwasserstoff ist leicht in Alkohol und Äther löslich und hat die von 173—177° C. siedende Fraction eine Dichte $D = 0 \cdot 8458$ bei 23° C. und die von 208°—212° C. übergehende Partie eine solche $D = 0 \cdot 9601$ bei 23° C.

Nach seiner Synthese aus dem Bromid



kommen dem Amenylbenzol und seinem Polymeren die folgenden Constitutionsformeln zu:



[1] Also ein Gemenge aus $C_{11}H_{14}$ und $C_{22}H_{28}$.

Die beobachtete Polymerisationsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffes bestätigt die Perkin'sche Ansicht,[1] dass nur diejenigen Kohlenwasserstoffe die Eigenschaft des leichten Polymerisirens besitzen, welche die Gruppe — CH : CH_2 enthalten. Jedenfalls spricht auch diese Thatsache gegen die schon an und für sich unwahrscheinliche Annahme, dass das Brom in der dem Kerne nächststehenden Methylgruppe den 3. Wasserstoff substituirt habe.

Die Ausbeute an Amenylbenzol und Diamenylbenzol beträgt höchstens 20% des angewandten Amylbenzols.

Oxydation des Amenyl- und Diamenylbenzols.

Schwefelsäure und chromsaures Kalium, sowie Chromsäure in wässeriger Lösung wirken auf den vorliegenden Kohlenwasserstoff nur sehr schwach ein.

5 Grm. der von 173° — 177° C. siedenden Fraction wurden in Eisessig gelöst und CrO_3 zugesetzt, bis die Flüssigkeit sich auf Wasserzusatz nicht mehr trübte. Die Reaction verlief stürmisch und ergab als Oxydationsproduct der Hauptmenge nach Benzoësäure, welche durch ihren Schmelzpunkt (120° C.) und ihr Verhalten gegen Reagentien identificirt wurde. Äther hatte ausserdem noch ziemlich viel Essigsäure extrahirt, welch' letztere mit Ammoniak abgesättigt wurde. Das gebildete Gemenge von Ammoniumverbindungen war geruchlos und wurde im Wasser gelöst durch wenig Salzsäure zersetzt, worauf sich reichliche Ausscheidung von Benzoësäure bemerkbar machte. Das geringe Auftreten eines zu Thränen reizenden Geruches konnte ich bei dieser Operation bis zur Zugabe von Ammoniak constatiren, ohne aber denselben irgend wie verfolgen zu können, wesshalb ich ihn auch nicht weiter beachtete.

Als dagegen 5 Grm. Diamenylbenzol (S. P. 208° — 212° C.) der gleichen Behandlung unterzogen wurden, extrahirte Äther nach vollendeter Einwirkung neben Essigsäure und Benzoësäure der Hauptmenge nach eine grünlich gefärbte, krystallinische Substanz, die schon bei gewöhnlicher Temperatur einen furchtbaren, die Augen aufs heftigste und anhaltend angreifenden

[1] Perkin. Chem. News 1877, p. 271.

Geruch verbreitet und in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich ist. Sie wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, heiss filtrirt, um etwa noch vorhandene Benzoësäure zu entfernen und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser wurden fast weisse Flocken gefällt, welche getrocknet bei 164° C. (uncorr.) schmelzen und den heftigen Geruch der direct erhaltenen Substanz aufweisen. Mit wässerigem Ammoniak verschwindet der Geruch und löst sich die Substanz unter Abscheidung einer weissen, krystallinischen Masse, beim Eindampfen mit Salzsäure am Wasserbade entstehen farblose Nadeln.

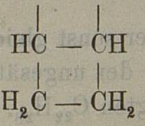
0·1098 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1827 Grm. CO_2 und 0·0423 Grm. H_2O. Schwacher, chromhaltender Rückstand im Schiffchen.

In 100 Theilen

	Gefunden
C.....	45·39%
H.....	4·25%.

Wegen des bevorstehenden Semesterschlusses bin ich jetzt nicht in der Lage, die Untersuchung über die Natur dieses Körpers weiter fortzusetzen und muss ich es vorläufig dahingestellt bleiben lassen, welcher Reihe von Verbindungen derselbe angehört.

In Anbetracht der grossen Neigung des vorliegenden Kohlenwasserstoffes sich zu polymerisiren und der Beständigkeit des entstehenden Diamenylbenzols, erscheint selbst die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass das Kohlenstoffviereck



intact bleibt und wir bei der Oxidation zu Derivaten des Tetrols gelangen.

Schlussbetrachtung.

1. Amylbenzol: $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ ist eine gegen Schwefel-, Salpeter- und Chromsäure sehr beständige Verbindung, welche

nach erfolgtem Eintritte von Brom in die Seitenkette sehr leicht unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes BrH abspaltet. Daher auch

2. Die Niederist'sche Reaction in diesem Falle nicht der Regel entsprechend verläuft, sondern das Wasser hier die Rolle der alkoholischen Kalilauge spielt:

$$C_6H_5C_5H_9H,Br + H'HO = C_6H_5C_5H_9 + BrH' + H,HO$$

und die Existenz eines Alkohols fraglich erscheint.

3. Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Brom und weiters gegen Wasser resp. alkoholische Kalilösung hat die Entstehung folgender Derivate zu Folge:

a) Monobromamylbenzol, flüssig, S.P. 77°—80° C. bei 40 Mm. Druck.

b) Amenylbenzol, flüssig, S. P. 173° C. (wobei es polymerisirt wird).

c) Diamenylbenzol, flüssig, S. P. 208°—212° C.

d) Das Bibromid: $C_{11}H_{14}Br_2$, flüssig (noch nicht rein erhalten).

Ausserdem sind Derivate untersucht:

a) Eine Monosulfosäure identificirt durch ihr Bariumsalz, mit $1^1/_2$ aq kristallisirend.

b) Ein Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$ (?) flüssig. S. P. über 365° C.

4. Die dem Amenylbenzol zukommende Eigenschaft des leichten Polymerisirens ist ein neuerlicher Beweis für die Existenz eines, wie schon erwähnt von Perkin zuerst ausgesprochenen[1] Gesetzes: „Die die Gruppe —CH : CH_2 enthaltenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} haben die Fähigkeit sich zu polymerisiren."

5. Die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen verläuft höchst wahrscheinlich bei der ungesättigten Modification $C_{11}H_{14}$ anders, als bei der gesättigten $C_{22}H_{28}$.

Ich werde die Untersuchungen über diesen Gegenstand ehebaldigst wieder aufnehmen und meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf den Verlauf der Oxydation beim Diamenylbenzol richten.

---

[1] Perkin. Chem. News 1877, p. 211.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. E. Lippmann, meinem hochverehrten Lehrer, nicht nur den herzlichsten Dank für die mir erwiesene Theilnahme und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sondern auch für die liebenswürdige Aufnahme in sein Laboratorium zu sagen. [1])

Wien, im Juni 1883.

---

[1] Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit kommt mir Schramms Abhandlung: „Über die Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette" (A. Ch. Ph. 218, p. 383) zu Gesichte. Meine Untersuchungen bestätigen bezüglich des Diaethyltoluols Schramms Resultate und wird der beim Monobromamylbenzol um 0·8% zu hohe Bromgehalt wohl auf Rechnung einer Beimengung von Bibromid zu setzen sein, wie ich an der betreffenden Stelle angedeutet habe. Da Schramm keine Dampfdichten angibt und nie eine Polymerisation erwähnt, scheinen seine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welchen in keinem Falle die Gruppe —CH : CH_2 zukommt, nicht die Fähigkeit zu haben Polymere, zu bilden und ist dies — vorausgesetzt, dass nicht nachträgliche Versuche das Gegentheil beweisen — eine neuerliche Unterstützung für die in der Schlussbetrachtung diesbezüglich entwickelte Ansicht.

Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer von Welsbach.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

Die vorliegende Arbeit ist die erste Publication über Untersuchungen, die den Zweck verfolgen, einen Beitrag zur Kenntniss der Erden dieses so interessanten Minerals zu liefern und schliesslich die Möglichkeit bieten sollen, in einer vortheilhaften Weise die darin enthaltenen Elemente in reinen Verbindungen und in reichlicher Menge zu gewinnen, um zuletzt die Darstellung der Elemente selbst realisiren zu können.

Für diesmal beschränke ich mich auf die Darlegung derjenigen Methoden, welche zur Trennung im Allgemeinen angewendet wurden, um die Elemente in bestimmte Gruppen zu bringen. Über die Reindarstellung dieser, die Bestimmung ihrer Äquivalentgewichte und das als Grundlage der Untersuchungen angewendete Spectralverfahren werde ich später berichten.

Bei der Kostbarkeit einerseits, die heute das Rohmaterial besitzt, und der Schwierigkeit, mit der es selbst zu hohen Preisen in grösserer Menge zu erhalten ist, bei dem heutigen Stande der Wissenschaft anderseits, der ein schon in bestimmte Gruppen gebrachtes Material von bedeutender Quantität voraussetzt, wenn neue Beziehungen zu Tage gefördert werden sollen, namentlich aber in Bezug auf den zweiten Punkt meines Programmes kann nur dasjenige Trennungsverfahren als geeignet erscheinen, welches ein rasches, fast müheloses Scheiden der Erden erreichen lässt, denn nur dadurch wird es möglich gemacht, gar kein Material preiszugeben, während man sonst geradezu jahrelang währende Operationen durchzumachen hat.

Bevor ich die von mir angewendete Methode selbst beschreibe, wird es zweckmässig sein, über die bisher üblich gewe-

senen Trennungsprocesse und die diesen in Bezug auf Verarbeitung grösserer Mengen anhaftenden Nachtheile Einiges anzuführen.

In der Natur der Sache liegt es, dass die durch ein paar charakteristische Reactionen unterschiedenen Cerit- und Ytteriterden in allen Verfahren vorerst getrennt werden.

Die jüngsten Ergebnisse der Forschung zeigen jedoch, dass diese Unterschiede nur für die Mehrzahl der Erden der beiden Gruppen strenge gelten.

Cer, Didym, Lanthan und einige andere vor wenigen Jahren gefundene Elemente bilden in Form ihrer Sulfate Doppelverbindungen mit Kaliumsulfat. Letztere bilden sich bei Zusatz von festem Kaliumsulfat zu der nicht zu concentrirten Lösung der Nitrate der Gadoliniterden und scheiden sich aus, weil sie in der concentrirten Lösung des Kaliumsulfates sehr schwer löslich sind Die so erhaltene Mutterlauge ist fast frei von den Ceriterden, enthält aber nur einen Theil der Ytteriterden.

Man kann nun allerdings, wie ich gefunden habe, diese Doppelsulfate, wenn sie in fein vertheilter Form mit Oxalsäure in geringem Überschusse versetzt und mit Wasser anhaltend gekocht werden, leicht in Oxalate, diese in Oxyde und dann in die Nitrate verwandeln, und nun neuerdings mit Kaliumsulfat behandeln, wodurch wiederum eine an Ytteriterden reiche Mutterlauge gewonnen werden kann. Durch mehrfache Wiederholung, aber auch nur dadurch gelingt es diese Erden zu trennen.

Eine weitere Umständlichkeit dieses Verfahrens ist darin gelegen, dass die Ceriterden sich in den das Yttrium als Hauptbestandtheil enthaltenden Mutterlaugen immer wieder finden und so eine öftere Wiederholung des Fällungsprocesses auch hier nöthig machen.

Was nun die weitere Trennung in der Yttererdegruppe selbst anbelangt, so ist diese noch viel mühsamer durchzuführen, als die eben beschriebene Scheidung.

Durch Erhitzen der geschmolzenen Nitrate bis zum Auftreten der ersten Blasen von Stickstofftrioxyd und nachheriges Auflösen in kochendem Wasser bilden sich die basisch salpetersauren Salze dieser Erden, die aus der Lösung während des Erkaltens sich ausscheiden. Der gewonnene Krystallbrei ist reicher an

Erbin als die Mutterlauge. Diese wird wieder eingedampft und die gewonnenen Nitrate werden derselben Operation unterzogen und das sofort, bis die Kryställchen farblos werden. Die gewonnenen Fractionen werden vereinigt, und die Nitrate abermals nach demselben Principe getrennt. Um eine grössere Menge Erbin aus dem ursprünglichen Gemenge abzuscheiden, ist es nöthig, wohl hundertmal denselben Process zu wiederholen, wobei man noch genau darauf zu achten hat, dass die Zersetzung der Nitrate nicht weiter schreitet, als oben angegeben wurde, weil sich sonst überbasische Salze bilden, die eine noch langsamere Trennung bedingen würden, und in Folge ihrer Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure von den mit ausgeschiedenen Spuren basischer Cerverbindungen sich nicht trennen lassen würden.

Das eben besprochene Trennungsverfahren ist, was das Resultat betrifft, das Beste, das bis heute in Bezug auf Scheidung der Hauptmenge des Erbin von Yttrium gefunden wurde. Ich habe später noch darauf zurückzukommen.

Dieses Verfahren kann aber nicht verwendet werden zur Trennung der letzten Spuren des Erbin von der Hauptmenge des Yttrium.

Um diese zu erreichen, müssen die geschmolzenen Nitrate noch weiter zersetzt werden, als früher, so weit das ein Theil sich als Erden abzuscheiden beginnt. Man kocht die Schmelze später aus und wiederholt diese ganze Operation, bis sich in der concentrirten Lösung kein Erbinspectrum mehr erkennen lässt. Die Ausbeute ist gering. Auf Einzelnheiten und eine genaue Beschreibung der Processe einzugehen, fehlt an dieser Stelle selbstverständlich der Raum und ich verweise desshalb auf die so überaus werthvolle Arbeit Bahr und Bunsen's, die namentlich in Bezug auf die zur Anwendung gebrachten Untersuchungsmethoden für alle Forschungen auf unserem Gebiete bahnbrechend geworden ist. [1]

Zu einer weiteren Trennung der so gewonnenen Körper lassen sich die eben angeführten Methoden nicht verwenden. Die einfache Variante, das Erhitzen der Nitrate weiter fortzusetzen als es bei der Erbingewinnung angegeben wurde, nämlich so weit, bis die geschmolzene Masse dickflüssig geworden ist, gab

[1] Bahr und Bunsen. Ann. Chem. Pharm. 135,

diesem Verfahren eine neue Grundlage. Es bilden sich nämlich beim Auskochen der Schmelze mit Wasser überbasische Salze und zwar, wie ich weiter unten zeigen werde, entstehen die von Ytterbium und Scandium leichter, wie die des Erbiums.

Wird das Verfahren so durchgeführt, wie es ursprünglich von Marignac angegeben wurde,[1] so muss diese Operation sehr oft mit den jeweilig erhaltenen Rückständen wiederholt werden, bis endlich das Erbiumspectrum in der concentrirten Lösung nicht mehr zu erkennen ist. Durch weitere Fortsetzung des Verfahrens wurde schliesslich auch das Scandium gefunden.

Es lag nahe, diese eben besprochenen Methoden direct auf das Gemenge der Nitrate der Gadoliniterden anzuwenden, umsomehr, als schon seit Bunsen's Arbeit festgestellt war, dass bei der Krystallisation der basisch salpetersauren Salze Didym und die übrigen Ceriterden — jene kleinen Mengen, welche in der ersten Lösung noch enthalten sind — sich in der Mutterlauge anhäufen.

Was in dieser Beziehung für die basischen Salze gilt, gilt, mit Ausnahme des Cers, auch für die überbasischen.

Auch dieses Verfahren sei in Kürze besprochen.[2] Man erhitzt die gemengten Nitrate der Gadoliniterden in der schon öfter besprochenen Weise. Cerinitrat ist der erste Körper, der sich zersetzt. Durch Auskochen mit Wasser bleibt es als basisches Salz zurück. Die davon abfiltrirte Mutterlauge enthält nun die übrigen Erden. Durch Fortsetzung desselben Verfahrens wird die Mutterlauge immer reicher an den noch vorhandenen Ceriterden und nach 7—8maliger Wiederholung enthält sie keine Ytteriterden mehr.

Das Erhitzen wird auch bei diesen Operationen so weit getrieben, bis die geschmolzenen Salze dickflüssig zu werden beginnen. Man nennt eine solche Reihe von Fractionen eine Hauptreihe.

Die Fractionen einer Hauptreihe werden vereinigt, worauf man von Neuem fractionirt. Nach sieben solchen Hauptreihen enthielt die Hauptlösung kein Didym mehr. Die Reihen 8—30

---

[1] Marignac. Compt. rend. LXXXVII, 578.

[2] Nilson. Berl. Berichte 1880. B. II. pag. 1450.

enthielten fast den ganzen Gehalt an Ytteriterden, die durch Absorptionsbänder ausgezeichnet sind. Nach 68 Reihen zeigte die syrupdicke Nitratlösung keine Absorptionsstreifen mehr. Die rückständige Erde enthielt nur mehr Ytterbium und Scandium.

Man musste also fünfhundertmal die immer gewonnene Lösung abdampfen, den Rückstand erhitzen bis zum bestimmten Punkt u. s. f., um einen Theil des Ytterbiums und Scandiums zu erhalten.

Als theoretische Grundlage dieser Methoden gab man die verschiedene Widerstandsfähigkeit der Nitrate bei Temperaturerhöhung an. Es ist ja immerhin möglich, dass eine verschiedene Zersetzbarkeit dieser Verbindungen unter den Umständen, wie ich sie wiederholt zu besprechen hatte, besteht. Für die betreffenden Cerverbindungen ist sie sogar ausser Frage gestellt.

So lange sich jedoch die Trennung auf das Verhalten der basisch salpetersauren Salze stützt, kommt ein solches Verhalten gewiss nicht in Betracht.

In Bezug auf die überbasischen Salze ist ein Schluss nicht so leicht gemacht, doch werde ich zeigen, dass auch ohne Erhitzen der geschmolzenen Nitrate eine mindestens eben so gute, wenn nicht noch viel bessere Trennung sich erzielen lässt.

Die endgiltige Lösung dieser Frage kann nur durch directe Temperaturbestimmung des Zersetzungsbeginnes der verschiedenen Nitrate herbeigeführt werden. Eine solche Bestimmung hat aber (experimentelle) Schwierigkeiten, da sich der Moment des Auftretens der ersten Blasen von Stickstofftrioxyd nicht genau feststellen lässt. Eine wesentliche Temperaturdifferenz scheint nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen ausgeschlossen.

Bei höherer Temperatur, in dem Stadium stürmischer Zersetzung, treten aber eigenthümliche Erscheinungen auf, die ich bisher nicht verfolgen konnte.

Ich erwähnte früher schon, dass sich die basisch salpetersauren Salze am vortheilhaftesten zur Trennung eignen, so lange es sich um die Scheidung der Hauptmenge des Erbin etc. von der des Yttrium handelt.

Dabei ist es aber gar nicht nöthig, die Lösung der Nitrate abzudampfen etc., es genügt, sie basisch zu machen, um die ganz gleichen Resultate, wie beim Bunsen'schen Verfahren zu erreichen. Das bewirkt man am leichtesten durch Zusatz der aufgeschlemmten Oxyde zur kochenden Lösung. In wenigen Secunden ist die Reaction vollendet. Es fällt sofort beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag von yttriumhältigem, basisch salpetersaurem Erbium heraus.

Damit ist das Princip des neuen Verfahrens gegeben.

Es ist eben so gut anwendbar auf ein Gemenge aller Gadoliniterden.

Ich wende mich nun zur genauen Beschreibung der einzelnen Operationen.

Die im wesentlichen nach Bunsen's Methode aus dem Rohmaterial gewonnenen Oxyde bilden auch hier den Ausgangspunkt.

Hat man eine bedeutende Quantität davon zu verarbeiten, so empfiehlt es sich vorerst, wie folgt, vorzugehen. Die Oxyde, wie sie unmittelbar nach dem Rösten der Oxalate erhalten werden, werden mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit Salpetersäure versetzt, umgeschüttelt, wobei ein lebhaftes Aufbrausen stattfindet, von unzersetzten Carbonaten herrührend. Man gibt nun abermals von dem Oxydbrei zu und dann Salpetersäure, wobei die Salpetersäure nicht hinreichen darf, eine vollständige Lösung zu erzielen. Man muss nach jedesmaligem Zusatz gut umschütteln. Hat man die ganze Operation mehrmals wiederholt und sind zum Schlusse in der nun kochend heiss gewordenen syrupartigen Flüssigkeit überschüssige Oxyde in reichlicher Menge vertheilt, so beginnt das Gemenge nach kurzer Zeit breiartig zu werden und die ursprünglich gelbe Farbe wird grauröthlich.

Man lässt nun längere Zeit mindestens bis zum vollständigen Erkalten stehen. Der grösste Theil des Erbiums und ein grosser des Yttriums ist nun in der Masse als basisch-salpetersaures Salz enthalten. Man versetzt nun successive mit soviel concentrirter Salpetersäure, als eben nöthig ist, damit die Farbe in eine röthliche übergehe; dass hiebei gut umgerührt werden muss, ist selbstverständlich. Die Salpetersäure löst dabei überschüssige Oxyde, Carbonate, basische Cerverbindungen auch die Spuren des Eisens auf und es

setzt sich nun ein mächtiger rosafarbener Niederschlag, auf den die schwach salpetersaure Lösung ohne jeden Einfluss ist, ab. Nach einiger Zeit bildet er eine fast compacte Masse, von welcher sich die Mutterlauge leicht fast ganz abgiessen lässt.

Man setzt nun Alkokol, in welchem sich die Nitrate leicht, die basischen salpetersauren Salze nicht lösen, zu, rührt auf — bringt auf das Saugfilter und wäscht mit Alkohol aus. Von den grösseren Concretionen, die, wenn das Verfahren nicht ganz gut angewendet wurde, in der Krystallmasse vertheilt sein können, und durch das Zusammenballen von Oxyden und nachheriger theilweisen Umwandlung in basische Salze erhärtet sind, muss das basisch-salpetersaure Erbium-Yttrium von seiner Lösung getrennt werden. Es geschieht dies am besten durch Abschlämmen mit Alkohol.

Es ist unbedingt nothwendig, genau nach diesen Angaben die Operation zu leiten, da sonst zweifelsohne der Process ohne besonderen Erfolg verlauft. Auch ist es vortheilhaft, nach dieser ersten, reichlichsten Abscheidung der Erden der Yttergruppe die gewonnene Mutterlauge vom Cer zu befreien.

Erhitzt man die in einer Platinschale befindlichen Nitrate so lange, bis die entstandene Trübung keine weitere Zunahme erkennen lässt, lässt dann unter Umschwenken und Eintauchen in kaltem Wasser rasch erkalten, übergiesst mit kochendem Wasser, kocht endlich, bis die grösseren Theile gelöst sind, so ist fast die Gesammtmenge als unlöslicher Niederschlag in der Flüssigkeit enthalten. Derselbe enthält auch die ganz kleine Menge Eisen als basische Verbindungen, die den Erden selbst durch wiederholte Füllung mit Oxalsäure aus saurer Lösung nicht entzogen werden kann.

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag darf keine kleinen nadelförmigen Kryställchen enthalten; wenn dies der Fall ist, so hat man das Erhitzen zu lange fortgesetzt.

In Bezug auf die weitere Abscheidung der Ytteriterden kann ich mich nach dem bisher Gesagten kurz fassen.

Die ziemlich concentrirte Lösung wird in der Platinschale bis zum Kochpunkte erhitzt, nun die Flamme weggenommen, der in der Achatreibschale gut verriebene, nicht zu dickflüssige Brei wird eingegossen und sofort lebhaft umgerührt; hat die von

den Oxyden gelb gefärbte Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen, so ist die Reaction zu Ende.

In Bezug der weiteren Behandlung des Niederschlages verweise ich auf das schon Erwähnte.

So verläuft der Process, wenn etwa der zehnte Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Nitrate in Form der Oxyde zugesetzt wurde.

Man kann aber auch zwei-, ja dreimal soviel nehmen, nur hat man in Betreff des Erhitzens eine kleine Modification anzuwenden.

Nach dem Zusetzen der Oxyde wird die Flüssigkeit nicht mehr klar und man muss, nachdem die Gelbfärbung wieder in die röthliche übergegangen ist, den Verlauf der Reaction durch kurzes Aufkochen unterstützen. In keinem Falle jedoch darf das Zugeben zur kochenden Flüssigkeit stattfinden, es wäre sonst wohl unvermeidlich, dass die Oxyde am Boden der Schale sich in Krusten absetzten und so der Einwirkung sich entzögen.

Die Herstellung der Oxyde findet in gewöhnlicher Weise statt und man kann unbeschadet der Abscheidung bei den späteren Fällungen, gleich für drei oder vier Operationen vorbereiten, also etwa den fünften Theil der vorhandenen Nitrate mit Oxalsäure fällen.

Das Glühen der Oxalate geschieht in der Platinschale.

Nach fünf höchstens sechs Operationen sind die Ytteriterden so gut wie vollständig der Mutterlauge entzogen. Die Scheidung von Didym etc. ist dabei so vollständig, dass die concentrirte Lösung der basisch-salpetersauren Salze kaum mehr eine Spur des Didymspectrums erkennen lässt.

Die so erhaltenen Fractionen sind von einander verschieden. Die zuerst gewonnenen, schwach rosafarben, die zuletzt dargestellten rein weiss. Erstere enthalten die Hauptmenge des Erbin, Ytterbin und Scandin, letztere die des Yttrium und Terbium.

Die Fractionen werden nicht vereinigt, wie es bisher üblich gewesen ist.

Die rasche Durchführung der weiteren Operationen macht dies unnöthig und es lässt sich dadurch das zuerst erhaltene Product nach 5—6 Operationen so rein erhalten, als man es überhaupt mit Hilfe der basisch-salpetersauren Salze vortheilhaft

erreicht. Das erhaltene Präparat ist gewissermassen als Leitsubstanz für die folgende Reinigung der übrigen zu betrachten. Ungefähr die Hälfte der ersten Fraction wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und succesive die andere Hälfte aus der gewonnenen Lösung umkrystallisirt. Man erhitzt auch hier, wie bei allen diesen Operationen die Lösung zuerst zum Kochen und gibt die basischen Salze dann zu. Je reicher die Lösung an Erbinerde ist, desto leichter löst sie bei Kochtemperatur die erbinerdereicheren Fällungen auf; beim folgenden Erkalten lässt sie fast die ganze Menge basischer Salze wieder fallen. Man beschleunigt die Krystallisation durch lebhaftes Umrühren.

Das Sättigen nimmt man bequem in einer Platinschale vor, und giesst in ein Becherglas ab. Man hat nach kurzer Zeit die Lösung zu einer Operation bereit, da der Niederschlag sich fest zusammensetzt.

Hat man die andere Hälfte umkrystallisirt, was nach ein paar Operationen geschehen ist, so wird der vollständig erkaltete Gesammtniederschlag unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure mit einem kleinen Theilchen Mutterlauge aufgerührt und auf das Saugfilter gebracht und mit Alkohol gewaschen. Die so gewonnene ganze Menge wird der Mutterlauge der nun in ganz gleicher Weise zu behandelnden zweiten Fraction zugesetzt und so fort bis die schliesslich erhaltene Lösung nur mehr schwach rosa gefärbt ist, also der Hauptmenge nach aus Yttriumnitrat besteht.

Man wendet nun wieder das Oxydverfahren, wie ich es kurz nennen will, an, vornehmlich desswegen, weil das Lösungsvermögen der Mutterlauge für basische Salze geringer wird und aber dieses gerade bei diesem Verfahren irrelevant und die Menge der abgeschiedenen Salze rein nur von der Menge der zugesetzten Oxyde abhängt.

Die nöthigen Oxyde stellt man sich dabei zweckmässig aus dem Waschalkohol oder durch Glühen der basischen Salze der betreffenden Fraction dar. Beides ist in ganz kurzer Zeit durchführbar und gibt wieder Material für eine Reihe von Fällungen.

Nach der Durchführung dieser Operationen hat man eine Reihe von Producten erhalten, deren Erstes schön rosafarben deren Letztes rein weiss ist und die kleine Menge Mutterlauge,

die nun das Absorptionsspectrum des Didyms deutlich zeigt. Die Ytteriterden sind nach dieser zweiten Reihe als frei von allen Körpern der Cergruppe zu betrachten.

Die Fällungen von ungefähr gleichem Gehalte werden vereinigt; man erhält so etwa sechs erbinerdereiche Fractionen.

Zur weiteren Trennung wendet man am bequemsten und besten das Oxydverfahren wieder an.

Nach vier bis fünf Reihen ist ein Unterschied im Erbingehalte der ersten Fractionen mit dem Auge nicht mehr zu erkennen, sie sind gleich gefärbt. Das Äquivalent des ersten Präparates ist auf 129.5 gestiegen. Das Funkenspectrum zeigt keine Spur der Yttriumlinien mehr, dafür treten umso glänzender die Linien des Ytterbiums und Scandiums auf. Das Absorptionsspectrum ist das des gewöhnlichen Erbinspectrums. Nach weiteren vier bis fünf Reihen ist die Hauptmenge des Erbin in eben diesem Zustande der Reinheit.

Bei dieser Trennung leitete mich ausschliesslich die Intensität des Absorptionsspectrums des Erbium und das Emissionsspectrum der betreffenden Substanz, indem anfangs fortwährend ein glänzendes Yttriumspectrum etc. neben mehreren Linien des Ytterbiums sichtbar waren. Letztere wurden, je weiter die Trennung fortschritt, immer intensiver.

Das für Farbenunterschiede so empfindliche Auge kann bis zu jener Grenze, wo eine Zunahme der Rosafärbung mit der weiteren Scheidung nicht mehr eintritt, den Gehalt einer Fraction mit ziemlicher Genauigkeit angeben, wenn Vergleichssubstanzen von bekanntem Gehalte zur Anwendung kommen.

Tritt dieser Punkt ein, dann unterscheidet sich das durch Glühen des basisch-salpetersauren Salzes hergestellte Oxyd am deutlichsten.

Das ursprünglich gelb mit einem schwachen rosafarbenen Ton aussehende Oxyd beginnt nämlich von hier an immer schöner rosafarben zu werden.

Als Grundlage für die Beurtheilung der verschiedenen Fractionen hat man bisher ausschliesslich die Äquivalent-Gewichtsbestimmung benutzt. Bahr und Bunsen[1] haben diese Methode

[1] Ann. Chem. Pharm. 135. pag. 5 u. f.

zuerst angewendet und dieselbe ist unter der Voraussetzung, dass nur zwei Körper in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, wohl begründet. Mit der Zunahme der Anzahl der Körper wird sie natürlich immer problematischer. Einerseits aus diesem Grunde, andererseits weil der Trennungsprocess in Bezug auf die in grösserer Menge vorkommenden Elemente mit den von Bahr und Bunsen eingeschlagenen, was das Endresultat betrifft, identisch ist, unterliess ich diese Bestimmungen. Erst mit der weiter schreitenden Trennung gewinnt diese Untersuchungsmethode an Werth. Und selbst da müssen bedeutende Differenzen der Eigenschaften auftreten, um den richtigen Weg finden zu lassen. Die farblosen Ytterbiumverbindungen unterscheiden sich von den gefärbten, ein glänzendes Absorptionsspectrum gebenden Erbiumverbindungen deutlich genug; ferner unterscheidet sich das Äquivalent des Scandiums ausserordentlich von dem des Ytterbiums. Wären diese Umstände nicht so günstig, so ist es sehr die Frage, ob man auf diesem Wege je zur Entdeckung dieser Körper gekommen wäre. Wäre den betreffenden Forschern die Spectralanalyse zur Seite gewesen, so wären sie viel früher zur Überzeugung gekommen, dass sie ein neues Element unter Händen haben. Lässt doch das immer glänzender auftretende Ytterbiumspectrum neben dem an Intensität viel weniger abnehmenden Erbiumabsorptionsspectrum der betreffenden Fractionen einen sicheren Schluss ziehen. Das Yttriumspectrum wird dabei vom Ytterbiumspectrum förmlich verdrängt.

Diese Gründe haben mich geleitet, als Basis der Untersuchungen die Spectralanalyse zu wählen; freilich mit einer Modification in der Art der Funkenerzeugung, die sie zur Erkennung kleiner Mengen fremder Substanz neben selbst glänzende Spectren gebenden Substanzen brauchbar macht. Grosse Nebenapparate oder starke Ströme u. s. f. fanden dabei keine Anwendung.

Ich erwähnte Eingangs schon, dass ich die vollständige Darlegung dieses Verfahrens einer späteren Publication vorbehalte und beschränke mich jetzt darauf, ein paar Versuche kurz anzuführen, die die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Methode darthun. Von einer Lösung, die $^1/_{10}$ Procent Yttriumchlorid

enthielt, wurde ein Tropfen zur Untersuchung verwendet. Es zeigte sich ein sehr deutliches Yttriumspectrum. Da aber das Emissionsspectrum im Körper durch die Gegenwart anderer, ebenfalls schöne Spectralerscheinungen gebenden Substanzen sehr beeinflusst werden kann, so muss ich auch die diesbezüglichen Versuche angeben. Eine Erde, deren Äquivalent bei 130 lag und die im Funken als Chlorid verflüchtigt das glänzende Spectrum des Ytterbiums gab (die Yttriumlinien waren längst verschwunden), wurde mit 1 Procent Yttererde gemengt. Das Resultat war, wie ich voraussah, dass die Yttriumlinien wieder sehr deutlich hervortraten.

Damit ist der Beweis erbracht, dass durch diese Art von Untersuchung kleinere Mengen fremder Substanz nachgewiesen werden können, als durch die gewichts-analytische Bestimmung, ferner, dass das betreffende Präparat von ausserordentlicher Reinheit war.

Ich habe nur noch jene Trennungsmethode zu besprechen die sich auf die verschiedene Tendenz der Nitrate, in überbasische Salze überzugehen, gründet.

Sie wird angewendet, um die kleinen Mengen von Erbin, die bei der Scheidung durch die basisch-salpetersauren Salze hartnäckig dem Yttrium anhaften, wegzubringen, und dann, wenn es sich darum handelt, das Erbium von seinen Begleitern, Ytterbium und Scandium, zu befreien.

In Bezug auf die erstere Trennung ist besondere Vorsicht bei der Durchführung nicht nöthig, in Bezug auf die letztere von grosser Wichtigkeit.

Die wenig Erbin enthaltende Yttriumlösung wird wie früher mit den Oxyden versetzt. Ist die Reaction beendet, so versetzt man die nun klare Lösung unter beständigem Aufkochen mit Wasser, so lange bis ein reichlicher weisser Niederschlag ausfällt. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und engt die erhaltene Mutterlauge ein.

Eine nochmalige Wiederholung der ganzen Operation ist meist nöthig; dann aber lässt die Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrum des Erbiums mehr erkennen.

Auf ähnliche Weise gelingt die Trennung des Yttriums vom Terbium; übrigens ist gerade dieses kein besonders vortheilhaftes Verfahren.

Interessanter gestaltet sich die Trennung des Ytterbiums und Scandiums vom Erbium. Die ziemlich concentrirte Lösung wird in bekannter Weise basisch gemacht und nun vorsichtig mit Wasser verdünnt; man setzt das Erhitzen fort, am besten nicht ganz bis zum Kochpunkte, gibt, wenn nach kurzer Zeit keine Veränderung eingetreten, wieder etwas Wasser zu, so lange, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; die Flamme wird jetzt noch kleiner gemacht. Nach einiger Zeit ist die Ausscheidung zu Ende. Das Resultat dieses Verfahrens ist, dass fast die ganze Menge des Erbin in der Mutterlauge zurückgeblieben und der Niederschlag aus den leichter zersetzbaren Körpern besteht. Nach mehrmaliger Wiederholung ist die Ytterbinlösung farblos. Man bildet auch hier wieder eine Reihe und verwendet als jeweiligen Zusatz die geglühten Niederschläge der früheren Operation vom gleichen Gehalte als die zu fällende Lösung.

Namentlich die letzterwähnte Methode gab auffallende Resultate; diese sowie eine ganze Reihe von Beobachtungen, die während dieser Untersuchungen insbesondere in Bezug auf Emissions- und Absorptionsspectren gemacht wurden, führe ich nicht schon jetzt an, da ich vorläufig nur mehr oder weniger berechtigte Conjecturen daran knüpfen könnte; doch hoffe ich, dass die weiteren Arbeiten Licht über diese Erscheinungen verbreiten werden und ich dann die Darlegung in Form eines abgerundeten Ganzen geben können werde.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, dem Herrn Prof. Dr. A. Lieben und seinem Assistenten Herrn Dr. Zeisel für die liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während der Ausführung meiner Arbeit angedeihen liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über Oxycampher aus β-Bibromcampher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

Die Darstellung dieser Verbindung haben wir bereits gelegentlich der Beschreibung der Eigenschaften des β-Bibromcamphers mitgetheilt.[1]

Wenn man nämlich letztere Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$ und geringe Mengen von Campher.

Der Oxycampher ist eine schwach gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruche und brennendem Geschmacke, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslich ist; er besitzt bei 20° C. dieselbe Dichte wie Wasser von gleicher Temperatur und zeigt bei dem auf 0° reducirten Barometerstande von 753·5 Mm. den Siedepunkt von 265° C. (Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen).

In Alkalien löst sich der Oxycampher unter Bildung der entsprechenden Salze, zu einer klaren Flüssigkeit. Wir haben das Natrium und Baryumsalz dargestellt und untersucht.

Natriumsalz $C_{10}H_{15}NaO_2$. Wenn man die Lösung von Oxycampher in wässrigem Ätznatron eindampft, so scheidet sich die Natriumverbindung in Form einer weissen, in Wasser leicht löslichen, krystallinischen Masse aus. In reinem Zustande kann man jedoch das Salz leicht erhalten, wenn man den Oxycampher in trockenem Äther löst, Natrium zufügt und einige Zeit am

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. 85 Bd., II. Abth., 596.
Monatshefte, 1882, 205.

Rückflusskühler erhitzt; dabei scheidet sich Oxycampher-Natrium in Form von blendend weissen Flocken ab, die auf einem Leinwandfilter gesammelt mit Äther gewaschen und von letzterem schliesslich durch längeres Stehen über Schwefelsäure, im Vacuum befreit wurden. Man erhält so eine weisse, spröde Krystallmasse, die an der Luft allmälig feucht wird und sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit löst.

0·5140 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·1898 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}NaO_2$
Na — 11·96	12·10%

Baryumsalz $(C_{10}H_{15}O_2)_2Bä + 4H_2O$. Wird Oxycampher mit einem Überschusse von Ätzbaryt gekocht, dann Kohlensäure eingeleitet, der abgeschiedene kohlensaure Baryt abfiltrirt und das klare Filtrat im Vacuum abgedunstet, so bleibt eine weisse, harte Krystallmasse zurück, die sich in kaltem Wasser schwer, jedoch in heissem Wasser und Alkohol leicht löst. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt die Baryumverbindung in kleinen, sternförmig gruppirten Krystallen.

0·3024 Grm. gaben über Schwefelsäure im Vacuum 0·0399 Grm H_2O ab und lieferten beim Glühen 0·1088 Grm. $BaCO_3$.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{15}O_2)_2 Bä + 4H_2O$.
Ba — 25·02	25·23%
H_2O — 13·19	13·25 „ .

Es wurden noch weiterhin Versuche unternommen, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Oxycampher zu beweisen; es verlief jedoch keiner derselben so glatt, um die entstehenden Producte isoliren zu können.

Acetylchlorid wirkt auf Oxycampher in der Kälte nicht merklich ein; wird jedoch mit einem Überschusse des ersteren am Rückflusskühler erhitzt, so spaltet sich Salzsäure ab und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorides bilden sich im Rückstande farblose Krystalle, die jedoch bei dem Versuche, sie von der Mutterlauge zu trennen, rasch zerflossen.

Rauchende Bromwasserstoffsäure mit Oxycampher im geschlossenen Rohr durch 20 Stunden auf 100° C. erhitzt, gibt ein braunes, zähes Öl.

Phosphorpentachlorid wirkt lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure ein; lässt man unter Abkühlung mit einem Überschusse an Phosphorchlorid durch mehrere Tage stehen und giesst dann die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich eine gelbbraun gefärbte Schichte ab, die selbst nach längerer Zeit nicht fest wird. Wird letztere in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, so bleibt nach dem Abdunsten des Äthers eine gelbliche Substanz zurück, die ebenfalls flüssig bleibt. Eine damit ausgeführte Chlorbestimmung ergab 13·15% Cl; für $C_{10}H_{15}ClO$ berechnet sich 18·93% Cl.

Offenbar werden aus einem Theile des Oxycamphers durch die bei dieser Reaction freiwerdende Salzsäure Condensationsproducte gebildet, von welchen das entstandene Chlorid nicht leicht getrennt werden kann.

Wenn auch diese Versuche kein positives Resultat lieferten, so halten wir uns doch für berechtigt, aus deren Verlaufe und im Zusammenhange mit der Existenz der oben beschriebenen Natriumverbindung, insbesondere der leichten Bildungsweise des Baryumsalzes, den Schluss zu ziehen, dass im Oxycampher eine Hydroxylgruppe enthalten ist, deren Wasserstoff durch Metalle leicht ersetzbar ist. Die Zusammensetzung des Oxycamphers muss demnach durch die Formel $C_{10}H_{15}(OH)O$ ausgedrückt werden.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Oxycampher. Wir haben bereits darüber Mittheilung gemacht,[1] dass der Oxycampher beim Erhitzen mit Chromsäuremischung nahezu vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird, dagegen durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitrosubstitutionsproduct entsteht.

Einwirkung von Chromsäure. Wird Oxycampher mit saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 96° C. erhitzt, so ist beim Öffnen des Rohres ein bedeutender Druck bemerkbar, der von entstandener Kohlensäure herrührt. Den Inhalt bildet

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2336.

eine dunkelgrüne Flüssigkeit neben einer festen Substanz, welche abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet wurde. Sie bestand nur aus Chromoxyden, da beim Auskochen mit Äther nichts gelöst wurde. Das wässrige Filtrat wurde destillirt, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit übergieng.

Wird der Destillationsrückstand mit Äther ausgeschüttelt, so bilden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung farblose Krystalle, die von einer nicht krystallinischen, dicken Masse durchzogen sind. Das Ganze in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und abgedampft, gab mit Ätzbaryt gekocht keine Fällung; mit essigsaurem Kupfer jedoch entstand in der Kälte ein geringer, beim Kochen ein bedeutender blaugrüner Niederschlag von hydrooxycamphoronsaurem Kupfer.

Das sauer reagirende Destillat mit Silberoxyd gekocht und abgedampft ergab farblose Krystalle von essigsaurem Silber.

0·2200 Grm. lieferten 0·1417 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
Ag — 64·41	64·66% .

Unter den angeführten Bedingungen ist demnach aus dem Oxycampher durch Einwirkung der Chromsäure Kohlensäure, Essigsäure und Hydrooxycamphoronsäure gebildet worden.

Wenn man aber Oxycampher mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler durch mehrere Tage im Kochen erhält, so wird die Chromsäure ziemlich rasch reducirt, wobei Kohlensäure entweicht; allein im Kühlrohre sind noch Öltröpfchen zu bemerken, die nach dem Geruche zu schliessen, von einer höheren Fettsäure herrühren. Wird das Product destillirt, so erhält man ein klares, sauer reagirendes Destillat, das mit Silberoxyd gekocht und eingedampft wurde; beim fractionirten Krystallisiren wurde nur essigsaures Silber erhalten.

I. 0·1839 Grm. der ersten Fraction gaben 0·1190 Grm. Ag;
II. 0·1388 „ „ zweiten „ „ 0·0883 „ „

Gefunden		Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
I.	II.	
Ag—64·71	63·62	64·66%.

Die etwa bei der Reaction entstandene höhere Fettsäure konnte somit nicht nachgewiesen werden und ist wohl schliesslich weiter oxydirt worden.

Der Destillationsrückstand enthält keine in Äther lösliche Substanz.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass bei andauernder Einwirkung von Chromsäure, der Oxycampher vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird.

Übermangansaures Kali, einer Lösung von Oxycampher in wässerigen Ätzalkalien zugefügt, verändert bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch seine Farbe.

Oxycampher und Salpetersäure. Den über diese Reaction gemachten kurzen Angaben haben wir noch Folgendes beizufügen:

Wenn man Oxycampher mit etwa der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure zusammenbringt, so tritt heftige Reaction ein, wobei viel rothe Dämpfe und Kohlensäure entweichen. Lässt man nach längerem Kochen auskühlen und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich eine unlösliche bald fest werdende Masse aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, den in der früher erwähnten Abhandlung schon kurz beschriebenen Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ liefert. Die von der festen Substanz abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde mit Wasser mehrmals abgedampft und gab zuletzt eine unbedeutende Menge eines sauren Syrupes in welchem sich nach einiger Zeit farblose Krystalle bilden. Dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmelzen bei 100—102° C. und sind Oxalsäure. Durch Fällen einer wässerigen amoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Ansäuern mit Essigsäure, wurde ein weisses unlösliches Calciumsalz erhalten, das zur Analyse bei 200° getrocknet wurde.

0·1208 Grm. gaben 0.0525 Grm. CaO.

Gefunden	Berechnet für C_2O_4Ca.
Ca — 31·04	31·25%.

Unter diesen Umständen wird ein grosser Theil des angewandten Oxycamphers oxydirt. Zur Darstellung grösserer Mengen von Nitrooxycampher haben wir folgendes Verfahren angewandt: 20 Grm. Oxycampher wurden in zwei Partien mit je 20 Grm. concentrirter Salpetersäure und 10 Grm. Wasser zusammengebracht, wobei sich derselbe nach einiger Zeit dunkel färbt. Wird dann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so erfolgt eine heftige Einwirkung, die durch Abkühlung zu mässigen ist; erst dann wird noch zur vollständigen Beendigung der Reaction während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wird das aus zwei Schichten bestehende, manchmal auch krystallisirende Reactionsproduct mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe krystallinische Substanz ausscheidet, die nach einiger Zeit erhärtet. Die davon abfiltrirte wässrige Lösung wurde, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen, wiederholt mit Wasser abgedampft; es bleibt schliesslich ein krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser sehr leicht löst. Die Lösung gibt mit Ätzbaryt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, enthält somit keine Oxalsäure; selbst beim Kochen mit überschüssigem Ätzbaryt entsteht nur ein sehr geringer Niederschlag. Die davon abfiltrirte Lösung mit Kohlensäure behandelt und vom abgeschiedenen kohlensauren Baryt befreit, gibt beim Kochen mit essigsaurem Kupfer einen reichlichen blaugrünen Niederschlag, der filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat gab, nachdem es mit Salzsäure angesäuert und Äther geschüttelt wurde, an diesen nur geringe Mengen einer braunen syrupartigen Substanz ab.

Nachdem der mit essigsaurem Kupfer erhaltene Niederschlag unter heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt war wurde die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung mit Ammoniak versetzt und abgedampft, hierauf wieder mit essigsaurem Kupfer gefällt und der entstandene Niederschlag ebenfalls mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässrige Lösung sammt dem Schwefelkupfer stark eingedampft und dann filtrirt, gab nach dem Abdunsten circa 4 Grm. schöner, farbloser Krystalle, die bei 165—166° C. schmelzen und sich als Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ erwiesen.

0·2124 Grm. gaben 0·3828 Grm. CO_2 und 0·1180 Grm. H_2O;

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}O_6$
C — 49·15	49·54 %
H — 6·17	6·42 „ .

Ein Theil dieser Substanz wurde in Wasser gelöst, der dritte Theil der Lösung mit Ammoniak versetzt und von einem Überschusse desselben durch Abdampfen auf dem Wasserbade befreit, darauf mit der restlichen Menge der ursprünglichen Lösung vereinigt, etwas concentrirt und dann unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt.

In der Lösung bildeten sich nach längerem Stehen weisse strahlenförmig gruppirte Nadeln, die nochmals aus Wasser umkrystallisirt, den für das saure Ammonsalz der Hydrooxycamphoronsäure charakteristischen Schmelzpunkt von 170° C. zeigten.

Die aus dem Reactionsproducte des Oxycamphers mit Salpetersäure beim Versetzen mit Wasser abgeschiedene, krystallinische Masse aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte 5 Grm. farbloser, theilweise schön ausgebildeter Krystalle von Nitrooxycampher und circa. 1 Grm. weniger reiner Substanz; die letzte Fraction bestand aus einem gefärbten nicht krystallinischen Producte.

Der Nitrooxycampher bildet, wenn er aus wässrigem Alkohol krystallisirt, weisse, wollige Nadeln; beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung entstehen jedoch farblose Säulen, die bei 170° C. schmelzen und, wie es scheint, auch destillirbar sind. Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in kochendem Alkohol und in Äther. Auch von Alkalien werden sie gelöst, jedoch unter Abspaltung von salpetriger Säure, wesshalb auch Salze nicht dargestellt werden konnten.

Über die krystallographischen Verhältnisse stellte uns Herr Oberbergrath v. Zepharovich folgende Angaben zur Verfügung:

„Die anscheinend rhombischen Nadeln erweisen sich stets als Zwillinge des monosymmetrischen Systems, dessen Elemente einer rhombischen Form nahe stehen.

$a:b:c = 0{\cdot}7617:1:0{\cdot}4310$

$(ac) = \beta = 89° 18^1/_2'$.

Beobachtete Formen:

$\infty P2$. $P\infty > \infty P\infty$. ∞P. $\infty P\infty$. $2P\infty$. $-P\infty$.

Zwillingsebene $\infty P\infty$."

Die analytischen Daten sind folgende:

I. 0·2776 Grm. gaben 0·5745 Grm. CO_2 und 0·1750 Grm. H_2O;
II. 0·2573 „ „ 0·5354 „ „ „ 0·1682 „ „
III. 0·3903 „ „ 25 C. C. Stickstoff bei 22° C. und 754·2 Mm. Druck
IV. 0·4375 Grm. gaben 27·5 C. C. Stickstoff bei 23° C. u. 753·3 Mm. Druck

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$
	I	II	III	IV	
C	56·44	56·75	—	—	56·34 %
H	7·00	7·27	—	—	7·04 „
N	—	—	7·19	7·01	6·57 „ .

Um einen Nachweis zu geben, dass die beschriebene Substanz eine Nitroverbindung ist, haben wir dieselbe in eine Amidoverbindung übergeführt. Zu diesem Behufe wurde Nitrooxycampher in Eisessig gelöst und mit Zinn am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, darauf mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das entstandene Schwefelzinn abfiltrirt. Die wässrige Lösung gab beim Eindampfen einen gummiartigen Rückstand, der nochmals in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade abgedunstet wurde. Dabei blieb eine Salzmasse zurück, die aus Wasser umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt, farblose im Wasser leicht lösliche Blätter lieferte, die bei 250° C. unter Zersetzung schmelzen. Dieselben erwiesen sich als salzsaurer Amidooxycampher.

0·2103 Grm. gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0·1391 Grm. Ag Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2$. HCl.
Cl — 16·43	16·17 %.

Diese salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid gelbe deutlich ausgebildete Krystalle oder Blättchen eines Platindoppelsalzes, das in Wasser schwer löslich ist.

I. 0·0839 Grm. Doppelsalz gaben 0·0209 Grm. Pt;
II. 0·1256 „ „ „ 0·0316 „ „

Gefunden		Berechnet für:
I.	II.	$2[C_{10}H_{15}(NH_2)O_2 . HCl] . PtCl_4$[1]
Pt — 24·91	25·15	25·06 %.

Während der Oxycampher beim andauernden Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure neben seinem Nitrosubstitutionsproducte ausser Kohlensäure Oxalsäure liefert, entsteht bei kürzerer Einwirkungsdauer von weniger concentrirter Säure, die Nitroverbindung und Hydrooxycamphoronsäure, neben Producten einer vollständigen Oxydation.

---

[1] Pt = 194·3.

Über Amidoazobenzolparasulfosäure.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 5 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

In der letzten Arbeit über die Substitutionsproducte der Azobenzolparasulfosäure beschrieb ich ein Derivat, welches durch Reduction der Paranitroazobenzolparasulfosäure mit Zinnchlorür erhalten wurde und dessen Analyse auf die Formel

$$C_{12}H_8N_2 \cdot (NH_2) \cdot SO_3H$$

beziehungsweise[1]

$$C_{12}H_8 \cdot N_2 \cdot H_2(NH_2) \cdot SO_3H$$

deutete.

Ich behielt mir vor, die Reactionen dieser Säure ausführlich zu studieren, da ja die Analyse allein in dem Falle gar keinen Aufschluss geben konnte, wie aus folgenden Zahlen erhellt: die Elementaranalyse beider Substanzen ergibt

für Amidoazobenzolsulfosäure	für Amidohydraazobenzolsulfosäure
C = 51·94[2]	C = 51·58
H = 3·98	H = 3·94
N = 15·15	N = 15·08
S = 11·57	S = 11·48

Die Differenzen fallen mit Ausnahme der des Kohlenstoffs innerhalb der Fehlerquellen der Methoden selbst. Eingehende Untersuchungen ergaben, dass die von mir in der oben citirten Abhandlung durch Reduction erhaltene Säure eine Hydroazoverbindung ist, und zwar einer Säure, welche sowohl bei Behandlung

---

[1] Siehe diese Berichte p. 714. 1883.

[2] Für C = 11·97, N = 14·01, S = 31·98.

der Paranitrosäure mit Zinnchlorür, als auch mit Amonsulfhydrat erhalten wird. Behandelt man die oben erwähnte Hydrazosäure mit Kaliumnitrit, so oxydirt sich dieselbe zuerst zu einer im Nachfolgenden genau beschriebenen Amidoazosäure, welche letztere erst dann sich Diazotiren lässt. Ob durch Zinnchlorür Azo- oder Hydroazoverbindungen entstehen, hängt wesentlich von der Zeitdauer ab, es scheint jedoch, dass vorwiegend leicht in der sauren Zinnchlorürlösung Hydrazoverbindungen entstehen. Da es sich, wie bei meiner Arbeit, darum gehandelt hat, zu erforschen, ob die directen Substitutionsproducte der Azobenzolsulfosäure identisch wären mit der durch Diazotirung und nachherige Umlagerung erhaltenen, so musste ich zwei wohlcharaktrisirte Substanzen wählen, deren Salze in Bezug auf Löslichkeit, Färbung etc. einen Aufschluss geben konnten.

Es ist mir nun gelungen, die Amidoazobenzolsulfosäure zu isoliren, und zwar sowohl durch reservirten Abbau der Nitroverbindung:

$$\underset{(4)}{C_6H_4}\underset{(1)}{NO_2}\cdot N = \underset{(1)}{N}\cdot\underset{(4)}{C_6H_4}SO_3H,$$

durch Zinnchlorür als durch Amonsulfhydrat; letztere Methode ist zur Bereitung der Amidosäure vorzuziehen, während die erste eine fast theoretische Ausbeute an Hydrazoamidosäure liefert.

Behandelt man die Paranitroazobenzolparasulfosäure in alkoholischer Lösung am Wasserbade mit der theoretisch berechneten Menge von Ammonhydrosulfid, so resultirt eine dunkle braunrothe Lösung, welche bei Zusatz von Salzsäure fast alle Amidosäure nebst Schwefel fallen lässt. Die Säure lässt sich am besten durch Kochen mit kohlensaurem Baryum, umkrystallisiren des Barytsalzes und Zersetzen derselben mit Salzsäure rein darstellen. Das Rohproduct selbst kann nicht umkrystallisirt werden, da es in Wasser sehr schwer löslich ist, sowohl in kaltem, als in heissem.

100 CC. Wasser lösen bei 22° C. 0·0196 Grm. Säure.

Mit Salzsäure gefällt bildet sie einen lachsfarbigen, krystallinischen Niederschlag, der in mikroskopischen Schuppen krystallisirt. Beim Trocknen wird die Säure ähnlich dem Benzidin, jedoch etwas heller.

Die Salze der Säure krystallisiren leicht und sehr schön. Die Analyse der Säure ergab:

in 100 Theilen S = 15·61 im Mittel und
N = 15·43—15·28.

Die Wasserbestimmung ergab 6·404 Aq., was auf 1 Molekül Krystallwasser (berechnet = 6·102) deutet, da die Säure aus der Paranitrosäure entsteht, da sie ferner auch als Zwischenproduct bei der Bildung der Hydrazosäure auftritt, und bei völligem Abbau Paraphenylendiamin (Siedetemperatur 140° C.) und Sulfanilsäure (1·4) liefert, so muss diese Säure als das richtige Amidoderivat der Azobenzolparasulfosäure angesehen werden.

Die Formel der Säure ist demnach

$$\underset{(4)}{C_6H_4}\underset{(1)}{(NH_2)}\underset{(1)}{N} = \underset{(4)}{N.C_6H_4SO_3H} + Aq.$$

Die Formel der in der vorigen Arbeit beschriebenen Säure ist zu

$$C_6H_4(NH_2)NH - NH.C_6H_4SO_2H$$

zu berichtigen.

Die Lösungen der Amidosäure sind schwach gelb gefärbt, die der Salze aber intensiv gelb.

Das Kaliumsalz der Säure hat die Formel

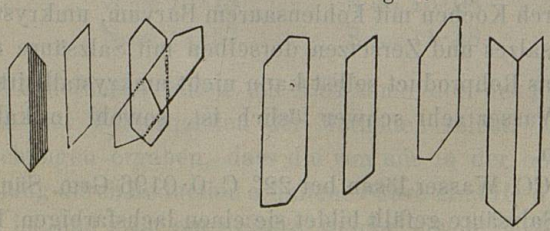
$$C_{12}H_8(NH_2)N_2.SO_3Ka + Aq.$$

Die Analyse ergab

Ka = 12·58 statt 12·37 — Wasser = 5·70 statt 5·31.

Das Salz krystallisirt in schönen goldglänzenden Platten von beistehender Form, rhombisch ($\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$) ist in Wasser

Fig. 1. Fig. 2.



leicht löslich, besonders in warmem und sehr hygroskopisch.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, undeutlich krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist sehr charakteristisch, krystallisirt in centimeterlangen feuerfarbigen Nadeln, aus heissen Lösungen rasch gekühlt in kleineren schwachen Nadeln; die Krystalle der ersteren Form sind wie in Fig. 2, die kleineren unter der Loupe, wie in Fig. 3 und geben sehr schöne Polarisationserscheinungen. Die Löslichkeit in Wasser von 24° C. ist in 100 CC. = 0·064 Grm. Barytsalz; in heissem Wasser ist es beträchtlich leichter löslich; die Lösungen sind satt orange und erinnern in der Farbe an verdünnte Lösungen von Echtgelb;[1] mit Säuren wird die freie Säure selbst aus verdünnten Lösungen abgeschieden, wobei eine schwache Röthung erfolgt. Die Analyse ergab Ba = 19·77—19·79 statt 19·82 — Wasser = 13·92 statt 13·51 theoretisch. Das hygroskopische Wasser ist sehr schwer zu entfernen.

Die Formel = $(C_{12}H_8(NH_2)N_2 . SO_3)^2Ba + 6Aq$.

Ebenso charakteristisch ist das Kalksalz, welches in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem aber sehr schwer löslich

Fig. 3.

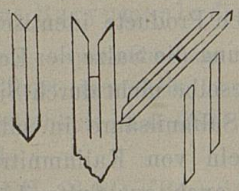
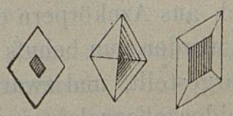


Fig. 4.



ist, es krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden Blättern beim Erkalten der Lösungen heraus der Calciumgehalt = 6·62 statt 6·75, der Wassergehalt = 10·59—10·71 statt 10·84, an der Luft verwittert das Salz.

Die Formel derselben ist $(C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3)^2Ca + 4Aq$.

Die Löslichkeit des Salzes ist in 100 CC. Wasser = 0·258 bei 20° C.

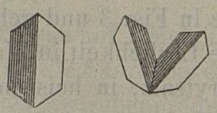
Aus verdünnten Lösungen krystallisirt das Kalksalz in grossen rhombischen Platten, die entweder ein Prisma mit einem Pianoïde oder auch in Formen von P mit $\infty\breve{P}\infty$ oder in sehr flachen Pyramiden auftreten.

Das Strontiumsalz krystallisirt in sehr schönen, langen, biegsamen Nadeln, die ähnlich denen des Barytsalzes sind, mit 2 Mol. Krystallwasser.

[1] Dem Natron-(oder Ca, Ba)Salz der Sulfosäuren des Amidoazobenzols.

Schliesslich wurde noch das Bleisalz gemacht. Dieses krystallisirt in kleinen Plättchen, die unter dem Mikroskope im polarisirten Licht eine auffallende Streifung zeigen und die zur Hälfte dunkel, zur anderen licht erscheinen. Die Löslichkeit des Bleisalzes bestimmte ich in 100 Theilen = 0·064 bei 20° und 0·066 bei 24° C., also nahezu dieselbe wie beim Barytsalze. Die Analyse ergab Wasser: 0·2 Procent, es krystallisirt somit wasserfrei. Blei wurde gefunden 27·41 — berechnet 27·34.

Fig. 5.



Ich bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse so vieler Salze deshalb, weil gerade diese Säure einen Aufschluss über die Natur der Substitutionsproducte der Azoverbindungen versprach. Wenn die Eigenschaften der Amidoazobenzolparasulfosäure identisch wären mit denen der Säure, welche durch Diazotirung der Sulfanilsäure und nachherige Condensation mit Anilin entsteht, so wäre hiedurch der directe Beweis geliefert, dass die aus Diazokörpern, wie auch aus Azokörpern dargestellten Producte identisch sind.

Es wurden nun behufs Vergleichung die Salze der Echtgelbsäure dargestellt, und zwar wurde dieselbe nicht durch Sulfirung des Amidoazobenzols, sondern aus Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung durch vorsichtiges Einträufeln von Kaliumnitrat und nachherigem Zusatz von Anilin, wie auch aus Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung, Diazotirung derselben und Condensation mit Anilinchlorhydrat dargestellt.

Die freie Säure färbt sich mit Salzsäure roth, bildet aber ebenso beim Eintrocknen Schuppen, die Benzidin ähnlich sind, sie krystallisirt aber mit $1^1/_2$ Aq, während weisse Säure mit 1 Aq sich abscheidet.

Die Löslichkeit der Säuren ist auch verschieden von der Säure aus

	Azobenzolsulfos	Diazobenzolsulfos
lösen 100 Theile Wasser	0·0196 Grm.	0·0144 Grm. bei 22° C.

Die Verschiedenheit beider Säuren tritt aber noch auffallender in den Salzen hervor. Die letzteren, welche Herr H. Schwitzer untersuchte, erweisen sich bezüglich der Löslichkeit verschieden. Auch die Krystallform und Krystallisationsfähigkeit ist verschieden. Bei der Untersuchung machten wir die Beob-

achtung, dass bei der Condensation der Diazobenzolparasulfosäure mit Anilin oder Salzen jeweilig zweierlei Säuren entstehen, die in der Löslichkeit verschieden und deren Salze auffallend ungleich löslich sind.

Wird nämlich die rein dargestellte Säure des Echtgelbs mit Baryum oder Calciumcarbonat behandelt, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches Barytsalz und Kalksalz aus, während die Hauptmasse der Salze in einer dunkelroth gefärbten Mutterlauge zurückbleibt. Wir gedenken diese leicht löslichen Salze, welche den Hauptbestandtheil ausmachen, später eingehend zu untersuchen. Sie werden mit Säuren tiefroth, wie das Echtgelb (Natronsalz) des Handels und scheiden nur in concentrirter Lösung eine Säure ab, mit Salzsäure oder Essigsäure behandelt. Aber auch die schwerer löslichen Salze, die vorerst in Parallele mit den der isomeren Amidazobenzolsulfosäure gebracht werden mussten, sind in der Form und Löslichkeit sehr verschieden von den Salzen der direct substituirten Säure.

Das Baryumsalz der Säure aus:

Azobenzolparasulfosäure	Diazobenzolparasulfosäure
Krystallisirt: monoklin	rhombisch.
Die Löslichkeit ist 0·064	0·052 bei 20° C.

Formel

$(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ba + 6Aq$ — $(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ba + 6Aq.$

Das Calciumsalz:

krystallisirt in grossen Platten	krystallisirt in kleinen Warzen oder Plättchen mikroskopisch
die Löslichkeit 0·258	0·1672.

Formel

$(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ca + 4Aq$ — $(C_{12}H_9NH_2 . N_2 . SO_3)^2Ca + 2Aq.$

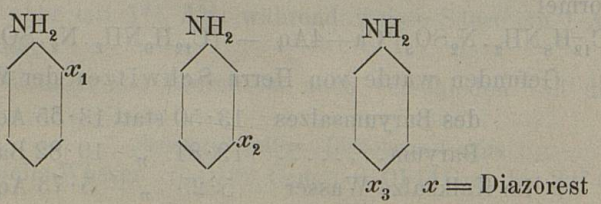
Gefunden wurde von Herrn Schwitzer der Wassergehalt

des Baryumsalzes	13·50	statt	13·55 Aq.
Baryum.....	19·81	„	19·82 Ba.
im Kalksalze Wasser	5·25	„	5·73 Aq.
Calcium	6·63	„	6·75 Ca.

Die von mir aufgestellte Formel der Säure bezieht sich auf die schwer lösliche Säure

$$C_{12}H_8N_2 . NH_2 . SO_3H + 1\frac{1}{2} Aq.$$

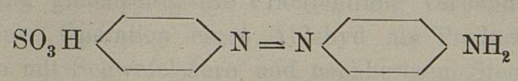
Wie gesagt, treten diese Salze nur in geringer Menge auf, die Hauptmasse des Productes sind leicht lösliche Salze — die die bekannten Eigenschaften des Echtgelbes besitzen, stark färben, mit Säuren roth werden und nur schwierig gross krystallisiren, während die Salze meiner Säure ungemein leicht krystallisiren und gleich bei der ersten Krystallisation rein erhalten werden. Aus obigem geht hervor, dass die Salze der Echtgelbsäure nicht identisch sind mit denen meiner Säure, beziehungsweise dass das Product, welches durch Diazotirung der Sulfanilsäure und Condensirung mit Anilin erhalten wird, nicht identisch mit der aus Azobenzolparasulfosäure erzeugten Amidosäure ist, obzwar beide bei völligem Abbau Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin geben. Für meine Säure ist das zweifellos, weil sowohl die Nitrosäure, als auch die Hydrazosäure säure und die Amidosäure abgebaut wurden und immer das gleiche Resultat gaben, so dass ich sicher sein konnte, dass während der Nitrirung und Amidirung keine Umlagerung stattgefunden hat. Ob die Echtgelbsäure völlig abgebaut wurde, ist mir nicht bekannt, aber das Amidoazobenzol ergab nach G. Schmidt[1] (siehe auch Kolbe, Bd. III, a. pag. 376) Anilin und Paraphenylendiamin. Da nur das Echtgelb des Handels entweder aus Sulfanilsäure oder Amidoazobenzol erzeugt wird, so muss man annehmen, dass in beiden Producten die Amidogruppe zur Stickstoffgruppe in der Stellung 1 : 4 steht. Ich selbst hatte bis jetzt nicht Zeit, den völligen Abbau zu wiederholen, will es aber umsomehr thun, als doch nach obigem bei der Condensation zweierlei Salze entstehen, deren Isomerie sich durch die Stellung



des Diazorestes gegen die Amidogruppe erklären liesse, somit auch neben Paraphenylendiamin noch ein anderes Diamin beim

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. V. pag. 480.

Abbau entstehen müsste. Jedenfalls kommt meinen Substitutionsproducten die Formel



zu, wenn die Formel des Azobenzols, wie jetzt üblich, mit den Stickstoffatomen zusammenhängend bezeichnet wird.

Ob sich die Verschiedenheit auch bei anderen Substitutionsproducten, namentlich der Hydroxyl, ferner Diaamido- und Dioxyverbindungen, welche Isomere der Chrysoidine und Tropaëline sein müssen, zeigt, kann nur durch sehr eingehende Experimente constatirt werden, die eben im Gange sind. Ich erlaube mir deshalb noch nicht den allgemeinen Schluss zu ziehen, wenngleich das ganze Verhalten der directen Substitutionsproducte des Azobenzols, wie besonders ihre Beständigkeit, darauf hindeutet, dass sie nicht identisch sind mit den sogenannten Azokörpern, die durch Diazotirung und Umlagerung erhalten werden. Ich behalte mir vor, nach den Ferien die weiteren Untersuchungen zu publiciren.

Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Professor Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1883.)

Im Verlaufe der vorstehenden Arbeit hat sich mir die Nothwendigkeit ergeben, nur reinen acetonfreien Isobutyraldehyd in Verwendung zu nehmen, um so eine Einwirkung des Acetons und anderer Nebenproducte, welche bei der Bereitung des Isobutyraldehyds entstanden sein könnten, auf die durch den Einfluss des Kalihydroxyds entstehenden Producte im Vorhinein auszuschliessen. Aber weder durch Waschen des Isobutyraldehyds mit Wasser noch durch fractionirte Destillation kann (bei den nahe liegenden Siedepunkten) eine Trennung vom Aceton erreicht werden und auch andere vorgeschlagene Methoden führen nicht zum Ziel.

Die Reindarstellung des Isobutyraldehyds durch Zersetzen der leicht entstehenden trimolecularen polymeren Modification konnte aber bis nun nicht geübt werden, da die Eigenschaft der krystallisirten Modification, sich mit Schwefelsäure versetzt, in Isobutyraldehyd umzusetzen, bis nun nicht bekannt war.

Indem es mir nun gelungen ist, diese Umsetzung der leicht rein zu erhaltenden krystallinischen Modification in Isobutyraldehyd durch Versetzen mit etwas Schwefelsäure und Erwärmen im Wasserbade zu bewerkstelligen, hat sich zugleich eine einfache Methode zur vollkommenen Reindarstellung des Isobutyraldehyds ergeben.

Zur Rohdarstellung des Aldehyds benützte ich das von mir schon früher veröffentlichte Verfahren,[1] nur brachte ich in der Technik der Ausführung insoferne eine Vereinfachung an, als ich

[1] Monatshefte für Chemie II, 614.

durch Einschaltung eines den Dephlegmatoren nachgebildeten Apparates zwischen Entwicklungsgefäss und Kühler, mit der Darstellung gleichzeitig die Fractionirung verband. Ich erhielt so in einer Operation einen Aldehyd als Product, der beim Versetzen mit Schwefelsäure und nachherigem Stehenlassen an einem kühlen Ort nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte.

Den Apparat zu seiner Erzeugung stellte ich nun in der Weise zusammen, dass ich im Verschlusskork des Entwicklungskolbens, der mit Isobutylalkohol beschickt war, drei Bohrungen anbrachte. Durch zwei dieser Bohrungen wurde ein Kohlensäurestrom und das erwärmte Oxydationsgemisch eingeführt; in die dritte Bohrung war eine Röhre eingepasst, welche zur Wegführung der entstandenen Oxydationsproducte diente und bis nahe an den Boden eines zweiten Kolbens führte, der in einem Wasserbad auf 70—80° erwärmt wurde. Dieser Kolben war nun vermittelst einer Henningerischen oder ähnlichen Destillationröhre mit dem Kühler in Verbindung.

Durch die angebene Einschaltung des zweiten Kolbens wurde erreicht, dass sich die durch den ziemlich raschen Dampfstrom in grosser Menge mitgerissenen höher siedenden Producte — wie Wasser, unveränderter Alkohol, Isobuttersaures Isobutyl u. a. — darin ansammelten, während die unter der Temperatur des Wasserbades siedenden weggeführt wurden. Die sich in dem im Wasserbade befindlichen Kolben ansammelnden Flüssigkeiten leisteten aber zugleich auch als Waschflüssigkeit einen erheblichen Dienst, indem die im Entwicklungskolben erzeugten Dämpfe gezwungen werden beim Austritt aus der bis an den Boden dieses Gefässes reichenden Verbindungsröhre sich einen Weg durch die kühlere Flüssigkeit zu bahnen.

Haben die Dämpfe den zweiten Kolben passirt, so sind sie schon von dem grössten Theil der mitgerissenen Verunreinigungen befreit und gelangen durch die aufsteigende Destillirröhre, in welcher sie noch einen weiteren Theil der höher siedenden Producte verlieren in Kühler und Vorlage.

Der in der Vorlage angesammelte Aldehyd ist schon genügend rein, um sich ohne weitere Fractionirung durch Versetzen mit etwas concentrirter Schwefelsäure (circa 1 Grm. auf 100 Aldehyd)

oder auch Chlorwasserstoffsäure zu polymerisiren. Abkühlen beschleunigt das Entstehen der Krystalle.

Die erhaltenen Krystalle wurden am Filter gesammelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und so aufbewahrt.

Bei Bedarf an Isobutyraldehyd wurden die Krystalle im Wasserbade geschmolzen, mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Nach circa einstündigem Kochen der Flüssigkeit war stets die ganze Menge des Polymeren in Isobutyraldehyd umgesetzt, welcher bei vorgenommener Destillation mit constantem Siedepunkt überging.

Der auf diese Weise gewonnene Isobutyraldehyd zeigte einen Siedepunkt von 63° (741 Mm. bei 0°) und hatte die Dichte 0·8057 bei 0° 0·7898 bei 20° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Seine Dämpfe eingeathmet, verursachen Üblichkeiten und Kopfschmerzen.

Über ein dem Hydrobenzoin analoges Derivat des Isobutyraldehyds.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Professor Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1883.)

In meiner letzten Mittheilung[1] habe ich unter den Producten, welche durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Isobutyraldehyd entstehen, zweier krystallinischer Körper Erwähnung gethan, welche den Pinakonen ähnliche Eigenschaften zeigen, und welchen beiden die empirische Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt. Bei ähnlichem chemischen Verhalten sind ihre Krystallgestalten, die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte verschieden. Der eine, der in grösserer Menge entstanden war, krystallisirt in Tafeln, löst sich nicht allzu schwer in Wasser und schmilzt bei 51°, während der bei der erwähnten Einwirkung nur in sehr geringer Menge entstandene isomere in nadelförmigen Drüsen krystallisirt, sich schwer in Wasser löst und erst bei 91° schmilzt. Diese beiden Körper waren bei der Destillation der durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Isobutyraldehyd entstandenen Producte mit Wasserdampf, als mit diesem nicht flüchtig, in einem dicken, gelben Öl gelöst im Rückstand geblieben. Aus diesem wurde der niederer schmelzende Körper durch Schütteln mit heissem Wasser ausgezogen; der mit dem höher liegenden Schmelzpunkt fiel in feinen Nadeln aus seiner öligen Lösung, wenn diese mit Petroleumäther versetzt wurde. Eine eingehendere Untersuchung des letzteren Productes konnte ich bis nun wegen allzu geringer Ausbeute nicht unternehmen; meine Untersuchungen mussten daher auf das Studium der bei 51° schmel-

[1] Monatshefte für Chemie. III, 622.

zenden krystallinischen Substanz beschränkt bleiben. Da aber auch dieser Körper nur als Nebenproduct bei der Einwirkung von wässerigem Kali auf Isobutyraldehyd aufgetreten war, so zielten der Untersuchung dieser Substanz vorausgegangene Versuche, die mit veränderter Concentration der wässerigen Kalilauge unternommen wurden, dahin ab, günstigere Ausbeuten herbeizuführen. Bei dieser Gelegenheit glaubte ich die Wahrnehmung gemacht zu haben, dass nicht so sehr die Concentration der wässerigen Kalilauge Einfluss nimmt auf die Menge und Beschaffenheit der aus Isobutyraldehyd entstehenden Producte sondern dass es namentlich die dem Aldehyd aus der Bereitung anhängenden Verunreinigungen sind, die die Entstehung gewisser Producte bald beeinflussen, bald ganz aufheben.

Indem ich nun schliesslich aber auch statt der bisher angewandten wässerigen Lösung des Kaliumhydroxyds eine alkoholische in Verwendung nahm und nur reinen acetonfreien Isobutyraldehyd[1] in Anwendung brachte, gelang es mir eine Methode mit sehr guter Ausbeute an dem gesuchten krystallinischen Körper zu finden. Durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf reinen acetonfreien Isobutyraldehyd entsteht neben Isobuttersäure und einer Oxysäure einerseits, als Hauptproduct die angeführte krystallinische Substanz anderseits. Diese hat sich im Verlaufe der Untersuchung als ein Diisopropylglycol erwiesen.

Darstellung und Eigenschaften des Diisopropylglycols.

In 400 Grm. einer 13·5 % alkoholischen Kalilösung wurden 200 Grm. reinen Isobutyraldehyds eingetragen. Diesen hatte ich kurz vorher um ihn von der während längeren Aufbewahrens etwa entstandenen und in Lösung befindlichen trimolekularen Modification zu befreien, nochmals destillirt. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich unter Erwärmen bis über 50°. Der Aldehydgeruch verschwindet allmälig und es tritt eine gelbliche Färbung ein. Nach 12stündigem Stehen erscheint die Reaction vollendet. Nun wird der Alkohol fast vollständig abdestillirt und die im Kolben verbleibenden Reactionsproducte nach Zusatz von Wasser

[1] Nachstehende Abhandlung.

mit Äther ausgeschüttelt. Dieser enthält nun das krystallinische Product, während die gleichzeitig entstandenen Säuren an Kali gebunden in der wässerigen Lösung bleiben.

Nach Entfernung des Äthers wird das nun dickflüssige gelbliche Öl im evacuirten Raum durch Erhitzen auf 100° und Durchstreichen von Luft vom anhängenden Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann destillirt. Unter einem Druck von circa 25 Mm. geht zwischen 150—151° die ganze Menge des Öles als eine wasserklare, dicke Flüssigkeit über, die in wenigen Minuten zu einem compacten weissen Krystallkuchen erstarrt. In der Destillationsblase bleibt nur ein unmerklicher Harzrückstand. Der auf diese Weise erhaltene krystallinische Körper stellt reines Diisopropylglycol dar.

Dieses Product löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser — leichter in warmem als kaltem — und scheidet sich beim raschen Verdampfen der wässerigen Lösung als ein obenauf schwimmendes Öl ab, das bei Berührung mit einem festen Körper zu einem Kuchen erstarrt. Bei sehr langsamem Verdunsten der wässerigen oder der wässerig-alkoholischen Lösung bei einer dem Nullpunkte naheliegenden Temperatur, scheidet es sich aber in Form grosser tafelförmiger Krystalle ab.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte, mir folgende krystallographische Daten über diese mitzutheilen:

„Krystallsystem: Monoklinisch,

Elemente: $a : b : c = 0 \cdot 8223 : 1 : 1 \cdot 9086$

$ac = 97° 30'$.

Beobachtete Formen: 100, 001, 111, $\bar{1}11$.

Habitus: Plattenförmig durch Vorherrschen der Flächen 100; auch kommen Zwillinge nach dieser Fläche vor.“ Diese Substanz hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und pfeffermünzartig kühlenden Geschmack. Sie schmilzt bei 51·5° und destillirt unter Luftdruck bei 222—223° unzersetzt über. Sie gibt mit Wasser kein Hydrat. Wird einer concentrirten alkoholischen Lösung Chlorcalcium zugesetzt, so löst sich dieses darin und es krystallisirt in Säulen- und Plattenform eine Verbindung heraus, welche durch Äther unter Herausfallen des Chlorcalciums, durch Wasser unter Abscheidung des öligen Productes zersetzt wird. Mit Wasserdampf ist sie in sehr geringer Menge flüchtig.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0·3504 Grm. Substanz gaben 0·3819 Grm. H_2O und 0·8442 Grm. CO_2.

II. 0·3066 Grm. Substanz gaben 0·3347 Grm. H_2O und 0·7412 Grm. CO_2.

Auf 100 Theile:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H....	= 12·32	12·11	12·13
C....	= 65·75	65·70	65·93

Zur Feststellung der Moleculargrösse bestimmte ich die Dichte der im luftleeren Raum bei der Temperatur des siedenden Anilins vergasten Substanz nach der Hofmann'schen Methode:

I. Gewicht der Substanz ..... = 0·0715 Grm.
Volum des Dampfes ..... = 138·01 Cm.
Temperatur des Dampfes ..... = 181·5°
Temperatur der Luft ..... = 20°
Barometerstand ..... = 760·5 Mm.
Reducirter Druck ..... = 108·2 „
Gewicht des Quecksilbers, welches das Dampfvolum erfüllte ..... = 1869·7 Mm. bei 20°
Höhe der Quecksilbersäule ..... = 646·5 Mm. { 440 Mm. bei 20° / 206 „ „ 181·5°
Spannkraft des Quecksilbers bei 180° ..... = 11 Mm.

II. Gewicht der Substanz ..... = 0·0705 Grm.
Volum des Dampfes ..... = 137·7 Cm.
Temperatur des Dampfes ..... = 182°
Temperatur der Luft ..... = 24°
Barometerstand ..... = 757·5 Mm.
Reducirter Druck ..... = 103·4 „
Höhe der Quecksilbersäule ..... = 648 Mm. { 198 Mm. bei 182° / 450 „ „ 24°
Gewicht des das Dampfvolum einnehmenden Quecksilbers ..... = 1864.

Spannkraft des Quecksilbers bei
180° ..... = 11 Mm.
Daraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
	73·00	67·71	70·03
Moleculargewicht = 146		135·42	140·06

Die empirische Formel für die untersuchte Substanz ist demnach $C_8H_{18}O_2$.

Diacetylverbindung.

Da der oben beschriebene Körper $C_8H_{18}O_2$ weder saure Eigenschaften besass noch in irgend einer Weise Aldehydnatur manifestirte, war es naheliegend, in ihm einen zweiwerthigen Alkohol zu vermuthen. Bestätigte sich diese Voraussetzung so musste bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Diacetat entstehen. Um dieses darzustellen, löste ich die gepulverte Substanz in etwas mehr als der berechneten Menge Chloracetyl auf und kochte diese Lösung am Rückflusskühler bis keine Chlorwasserstoffsäure Abspaltung mehr bemerkbar war. Nach etwa zweistündigem Kochen schied sich auf Wasserzusatz eine ölige Schichte ab. Durch Ausschütteln mit Äther entfernte ich das entstandene Product von der chlorwasserstoffsäurehältigen Flüssigkeit, wusch die ätherische Lösung zur Entfernung des noch anhaftenden Chlorwasserstoffs mit Wasser, dem ich etwas kohlensauren Kalk zusetzte, bis diese Lakmuspapier nicht mehr röthete, destillirte dann den Äther ab und trocknete das zurückgebliebene Öl mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium.

Dieses destillirte bei 235° unzersetzt mit Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes. Das Destillat war ein farbloses Öl von schwach esterartigem Geruch und gab bei der vorgenommenen Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·2734 Grm. Substanz gaben 0·6278 Grm. CO_2 und 0·2341 Grm. H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf das Diacetat $C_{16}H_{22}O_4$
C..... =	62·62	62·61
H .... =	9·52	9·56

Es war also in glatter Reaction das Diacetat entstanden und dadurch die vorliegende Substanz als ein zweiwerthiger Alkohol charakterisirt.

Oxydation.

Zur Ermittlung der Stellung der beiden im Molekül des zweiwerthigen Alkohols enthaltenen Hydroxylgruppen schien mir die Oxydation der geeignetste Weg. War die Lagerung der OH-Gruppen eine dem Hydrobenzoin analoge so sollten, sowie dieses in zwei Moleküle Benzoesäure zerfällt, bei der Oxydation aus einem Molekül $C_8H_{18}O_2$ zwei Moleküle einer Säure entstehen, welche die halbe Anzahl C Atome enthalten. Um dies zu ermitteln führte ich zwei Oxydationsversuche, einen mit Salpetersäure, den anderen mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung durch.

Oxydation mit HNO_3. 20 Grm. Substanz wurden in 80 Grm. mit Kältemischung gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Partien eingetragen. Es fand trotzdem eine heftige Reaction, Entwicklung rothbrauner Dämpfe und Entweichen von Kohlensäure statt. Das Gemisch liess ich sechs Tage, so lange ich Kohlensäureentwicklung bemerkte, bei Zimmertemperatur stehen, nach welcher Zeit eine Abtrennung zweier Schichten bemerkbar war. Nun versetzte ich es mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. In der wässerigen, stark salpetersauren Flüssigkeit war nur Oxalsäure nachzuweisen. Die ätherische Lösung, in welcher auch kleine Mengen Salpetersäure enthalten waren, sättigte ich nach Verdampfen des Äthers zur Fixirung sämmtlicher vorhandener Säuren mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat ab, um die bei der Oxydation entstandenen neutralen Producte, welche die ätherische Lösung ebenfalls enthielt, von den Säuren zu trennen.

Die entstandenen neutralen Producte, welche nach dem Geruch zu urtheilen salpeter und salpetrigsaure Äther waren, untersuchte ich nicht weiter.

Die erhaltenen Calciumsalze, welche auch etwas oxalsauren Kalk enthielten, zersetzte ich mit Schwefelsäure und unterwarf die frei gewordenen Säuren der Destillation mit Wasserdampf. So erhielt ich als Destillat eine wässerige Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren und konnte daran gehen, durch fractionirte partielle Absättigung die etwa entstandenen Säuren unter einander und von der Salpetersäure zu trennen.

Ich erhielt auf diesem Wege vier Fractionen. Die Analysen der I. und III. Fraction gaben folgende, genügend genau auf isobuttersaures Calcium stimmende Zahlen, während die der IV. Fraction einen höheren Kalkgehalt, welcher auf eine Verunreinigung mit salpetersaurem Kalk hinweist, ergab. Die zur Analyse verwendeten Salze waren sämmtlich erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann im Trockenschrank auf 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. Fraction 0·2875 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0·0745 CaO, welches 0·0532 Ca enthält.

III. Fraction 0·3864 Grm. Substanz gaben 0·1009 CaO = 0·07208 Ca.

IV. Fraction 0·4208 Grm. Substanz gaben 0·1147 CaO = 0·0819 Ca.

In 100 Theilen:

Berechnet für isobuttersaures Calcium		Gefunden	
Ca	= 18·69	I. Fract.	18·51
		III. „	18·66
		IV. „	19·45

Die Bestimmung des für das isobuttersaure Calcium charakteristischen Krystallwassergehaltes (5 Mol. H_2O) liess ferner keinen Zweifel offen, dass als Oxydationsproduct nicht Buttersäure, sondern Isobuttersäure enstanden war.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung. Die Oxydation in neutraler Lösung schien mir geboten durch das Verhalten des vorliegenden Körpers sich mit verdünnter Schwefelsäure zu verändern. Ich wandte Kaliumpermanganat in etwas geringerer Menge an, als der Berechnung zur Entstehung zweier Moleküle Säure entspricht, ohne aber damit zu erreichen, dass die als erste Oxydationsproducte durch den

Zerfall des Moleküls $C_8H_{18}O_2$ entstandenen Säuren weiter oxydirt wurden. Nach dem Verbrauch des Oxydationsmittels erhielt ich neben nicht angegriffener Substanz Producte, welche darauf schliessen lassen, dass die zuerst entstandene Isobuttersäure weiter oxydirt wurde. Ich erhielt Essigsäure und Kohlensäure.

Die Oxydation führte ich in der Weise aus, dass ich zu einer Lösung von 43 Grm. Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ Liter Wasser 23 Grm. der zu oxydirenden Substanz setzte und die Mischung in einer Stöpselflasche fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach dieser Zeit war die wässerige Flüssigkeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlages vollkommen entfärbt. Öl hatte sich keines abgeschieden; auch der Geruch nach Isobutyraldehyd war niemals bemerkbar.

Die Flüssigkeit, die alkalisch reagirte, wurde vom braunen Niederschlag durch Filtration getrennt und zur Abscheidung der mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Producte mit diesem destillirt. Der Rückstand enthielt nun die unangegriffene Substanz und die entstandenen Säuren an Kali gebunden. Nach Entfernung der unangegriffenen Substanz durch Ausschütteln mit Äther, und nachdem ich die alkalisch reagirende wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt hatte, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, destillirte ich die freien Säuren mit Wasserdampf über und stellte aus dem sauren Destillat durch partielle Absättigung drei Salzfractionen dar. Die Kalkbestimmung wurde in allen Fractionen vorgenommen.

I. Fraction 0·3986 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1428, dies entspricht Ca = 0·1020.

II. Fraction 0·4924 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1602, dies entspricht Ca = 0·1144.

III. Fraction 0·3695 Grm. Substanz ergaben CaO = 0·1134, dies entspricht Ca = 0·0810.

In 100 Theilen:

Berechnet auf essigsaures Calcium	Gefunden
Ca ..... = 25·31	I. Fraction = 25·58
	II. Fraction = 23·23
	III. Fraction = 21·91.

Während die I. Fraction genau auf Essigsäure stimmt, weisen die beiden nächsten einen etwas niedrigeren Ca-Gehalt auf. Dass dieser durch das Auftreten der Isobuttersäure bedingt ist, welche der Zerstörung entgangen war, und nicht dem propionsauren Salz entspricht, für welches er stimmt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass diese beiden Fractionen bei qualitativ angestellten Untersuchungen deutliche Essigsäurereactionen gaben.

Da nach Erlmayer und Grünzweig[1] Isobuttersäure bei der Oxydation in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, stehen auch die Resultate dieser Oxydation im Einklang mit dem vorigen Oxydationsversuche.

Mit der Untersuchung des neutralen, mit Wasser übergegangenen Oxydationsproductes, welches nach Kampher riecht und bei 122—124° siedet, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Ähnlichkeit des Diisopropylglycols mit dem Hydrobenzoin und den Pinakonen tritt sehr deutlich hervor in der Bildung analoger, um ein H_2O im Molekül ärmerer und kampherartig riechender Substanzen bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die erwähnte Substanz (4 Theile) einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (12 Theile) zugesetzt, löst sich in dieser. Nach einiger Zeit aber, oder wenn die Mischung am Rückflusskühler erwärmt wird nach wenigen Minuten, scheidet sich ein kampherartig riechendes Öl an deren Oberfläche ab. Wird nach halbstündigem Kochen dieses mit Äther von der schwefelsäurehältigen Flüssigkeit getrennt, die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit sodahältigem Wasser gewaschen und nach dem Verdampfen des Äthers mit $CaCl_2$ getrocknet, so lässt es sich nach fractionirter Destillation in zwei Körper trennen.

Beide sind farblose Flüssigkeiten. Die eine, die in geringerer, Menge entstanden war, riecht betäubend nach Kampher und

[1] Berliner Bericht. 3, 898.

siedet bei 120—122°, während die andere in grösserer Menge entstandene dickflüssig ist, beinahe keinen Geruch besitzt und hauptsächlich zwischen 260—262° überdestillirt.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·1278 Grm. der bei 120—122° siedenden Substanz
0·1418 Grm. H_2O und 0·3540 Grm. CO_2
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}O$
C	= 75·53	75·00
H	= 12·33	12·50

I. 0·2763 Grm. des bei 260—262° siedenden Körpers ergaben 0·3022 Grm. H_2O und 0·7618 Grm. CO_2.

II. 0·1991 Grm. derselben Substanz gaben 0·5512 Grm. CO_2 und 0·2261 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
	I.	II.	
C	= 75·19	75·50	75·00
H	= 12·55	12·11	12·50

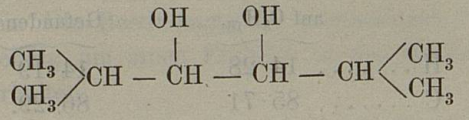
Demnach kommt beiden Körpern die empirische Formel $C_8H_{16}O$ zu.

Da sie mit $NaHSO_3$-Lösung zusammengebracht keine Verbindung geben, Silbernitrat nicht reduciren und durch Oxydationsmittel (ich wendete Kaliumdichromat und Schwefelsäure an) selbst in der Hitze nur schwer angegriffen werden, so ist wohl anzunehmen, dass die vorliegenden Substanzen keine Aldehydstructur besitzen. Es wird in ihnen der Sauerstoff also wahrscheinlich in Oxyd oder Ketonbindung vorhanden sein.

Versuche zur Ermittlung ihrer Structur sind im Gange. Vielleicht gibt auch hier die V. Mayer'sche Hydroxylaminreaction Aufschluss.

Nach den bis nun angeführten Ergebnissen, nach welchen die Natur des vorliegenden Körpers, als ein zweiwerthiger Alkohol

erwiesen erscheint, nach der Art seiner Entstehung durch Anlagerung zweier H-Atome an zwei Moleküle Isobutyraldehyd, sowie ferner nach der überall hervortretenden Analogie mit dem Hydrobenzoin und den Pinakonen und endlich nach dem Ergebniss der Oxydation mit Salpetersäure, die mir nur Isobuttersäure und Oxalsäure lieferte, lässt sich wohl mit grosser Sicherheit schliessen, dass dem untersuchten Körper die folgende Structur eines Diisopropylglycols zukommt:



Einwirkung wässeriger Jodwasserstoffsäure auf Diisopropylglycol. Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_8H_{16}.

Mit dem zehnfachen Gewicht bei Zimmertemperatur rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und durch 6—8 Stunden im Luftbad auf 140° erhitzt, verwandelt sich das Diisopropylglycol in ein Jodid, das bei der Zersetzung mit akoholischem Kali den ungesättigten Kohlenwasserstoff gibt.

Das Jodid scheidet sich nach Versetzen des Röhreninhaltes mit wässeriger Kalilauge bis zur Entfärbung und nachheriger Destillation mit Wasserdampf als eine schwere ölige, durch freies Jod dunkelgefärbte Flüssigkeit am Boden der Vorlage ab. Auf eine Reindarstellung des Jodids, welches mit Zersetzungsproducten — darunter Jodoform — verunreinigt war und sich nicht unzersetzt destilliren liess, verzichtete ich und ging gleich daran, das mit Chlorcalcium getrocknete Product mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen.

Nach vierstündigem Kochen am Rückflusskühler war die Umwandlung vollendet. Bei der nachherigen Destillation ging mit den ersten Partien des Alkohols und in diesem gelöst der Kohlenwasserstoff über und konnte aus diesem durch Versetzen mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung abgeschieden werden.

Er stellt eine leicht bewegliche, stark nach Petroleumäther riechende farblose Flüssigkeit dar, die der Destillation unter-

worfen, der Hauptmenge nach bei 116—120° übergeht. Brom addirt er mit Heftigkeit und auch in der zur Auflösung der doppelten Bindung berechneten Menge. Das entstandene Bromadditionsproduct ist sehr leicht zersetzlich.

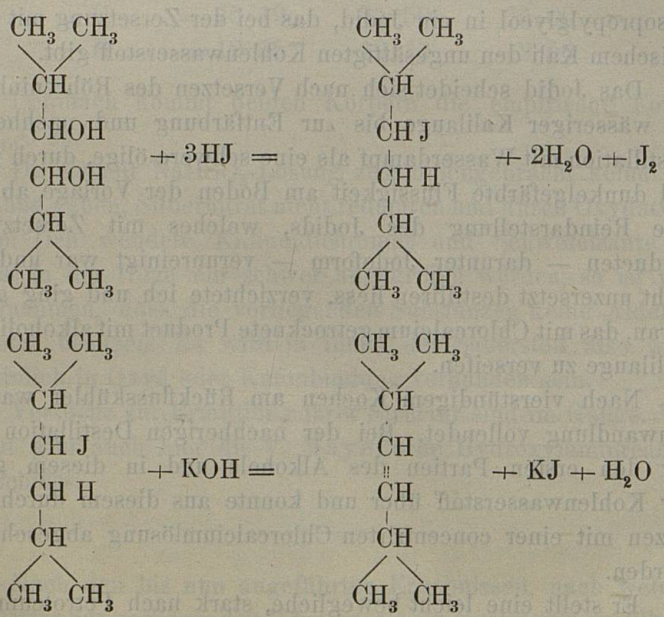
Die Elementaranalyse gab die Zahlen:

0·2226 Grm. Substanz gaben 0·2842 Grm. H_2O u. 0·6826 CO_2.

Das ist in 100 Theilen:

	Berechnet auf C_8H_{16}.	Gefunden
H	14·28	14·19
C	85·71	86·29.

Nach diesen Daten ist der untersuchte Körper ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe mit der empirischen Formel C_8H_{16}. Nach seiner Entstehung aus dem Diisopropylglycol wird er an Stelle der beiden OH-Gruppen die doppelte Bindung enthalten. Seine Constitution, sowie seine Entstehung durch das Jodid findet Ausdruck durch folgendes Schema:



Durch alkoholisches Kali neben Diisopropylglycol entstandene Säuren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd waren neben dem bereits behandelten Diisopropylglycol auch Säuren entstanden, und zwar in solcher Menge, dass das angewandte Kaliumhydroxyd nach der Reaction beinahe gesättigt erschien. Die Bestimmung der entstandenen Säuren hielt ich für nothwendig, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu erhalten.

Zu ihrer Gewinnung versetzte ich die durch Äther von dem neutralen Producte befreite wässerige Lösung der Kalisalze mit einer überschüssigen Menge Schwefelsäure und destillirte die frei gewordenen organischen Säuren, die mit Wasserdampf flüchtig waren, mit diesem über. Dadurch erhielt ich im Destillat eine wässerige Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren, während die mit diesem nicht oder nur wenig flüchtigen im Kolbenrückstand verblieben.

Aus dem erhaltenen sauren Destillate stellte ich durch partielle Absättigung mit Calciumcarbonat und jeweiliges Abdestilliren des ungesättigt gebliebenen Theiles der Lösung acht Fractionen Kalksalze dar. Sämmtliche Fractionen bestanden nach dem Eindampfen der Lösung aus langen Krystallnadeln, waren alle von durchaus gleichem Aussehen und wie sich bei der Analyse herausstellte, auch gleicher Zusammensetzung. Ich gebe nachfolgend nur die Zahlen, die ich bei der Ca-Bestimmung der I. und VIII. Fraction erhielt.

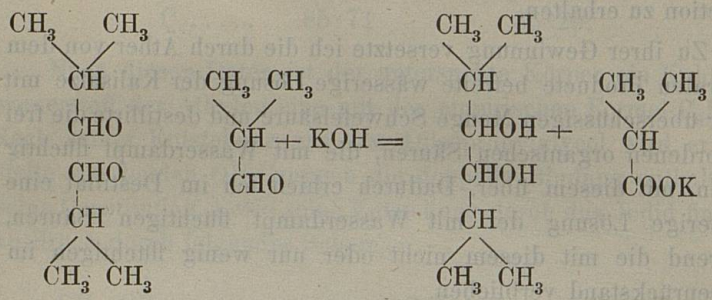
I. Fraction 0·1368 Grm. nach dem Waschen mit Wasser durch Abpressen zwischen Filterpapier getrockneter Krystalle gaben nach dem Glühen 0·0261 CaO, welchem 0·0186 Ca entsprechen.

VIII. Fraction 0·1181 Grm. einer ebenso behandelten Substanz gaben beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 110° 0·0352 H_2O ab, und lieferten nach dem Glühen 0·0223 CaO demgemäss 0·0159 Ca.

In 100 Theilen:

	Berechnet für isobuttersaures Calcium $+5H_2O$	Gefunden I. Fract.	Gefunden VIII. Fract.
Ca	= 13·12	13·62	13·48
H_2O	= 29·60	—	29·63

Hiermit erscheint als constatirt, dass die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd unter den oben angeführten Verhältnissen fast glatt (es entstehen noch kleine Mengen einer weiter unten beschriebenen Oxysäure) nach folgender Gleichung verläuft:



Bei der quantitativen Ausführung eines Versuches, zu dem ich 200 Grm. Isobutyraldehyd in Verwendung nahm, erhielt ich statt der berechneten 134 Grm. $C_8H_{18}O_2$ 129 Grm. dieses Körpers und statt der berechneten 81 Grm. Isobuttersäure 78 Grm.

Oxysäure $C_8H_{16}O_3$

Diese Säure erhielt ich, indem ich den durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Säuren befreiten mit Schwefelsäure angesäuerten Rückstand mit Äther wiederholt ausschüttelte. Nach Verjagung dieses blieb ein dickes Öl zurück, das bald in fächerförmig ausgebreiteten Krystallen erstarrte.

Ich stellte aus dieser Säure ein Kalksalz dar, indem ich ihre wässerige Lösung mit frisch gefälltem koklensaurem Kalk sättigte nach längerem Erhitzen im Wasserbade vom überschüssigen Kalkcarbonat abfiltrirte und das Filtrat im Vacuum einengte.

Das resultirende Salz sah kaum krystallinisch aus, war etwas gelblich gefärbt und in Wasser und Alkohol löslich. Eine

vorgenommene Elementaranalyse, mit welcher ich, nach der von Lieben und Zeisl angewandten Methode[1] eine Kalkbestimmung verband, gab folgende Resultate,

0·4048 Grm. Substanz gaben 0·2994 H_2O

0·7843 Grm. CO_2 davon waren erhalten:

$\left\{\begin{matrix}0{\cdot}7569 \text{ durch Zunahme des Kaliapparates} \\ 0{\cdot}0274 \text{ durch Glühen des Kalkrückstandes}\end{matrix}\right.$ und 0·0624 CaO

welchem 0·0445 Ca entsprechen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$
C	= 52·85	53·63
H	= 8·22	8·37
Ca	= 11·01	11·16

dem analysirten Salz kommt also die Formel $(C_8H_{15}O_3)_2$ Ca zu und der Säure demnach $C_8H_{16}O_3$.

Mit dieser Formel sind auch folgende Zahlen, welche ich durch die Elementaranalyse der freien Säure erhielt, in Übereinstimmung:

0·2439 Substanz gaben 0·5395 CO_2 und 0·2167 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_3$
C	= 60·32	60·00
H	= 9·86	10·00

Die freie Säure stellt zerrieben ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser und Äther ziemlich schwer löslich ist, das sich aber in Alkohol leicht auflöst. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, krystallisirt ohne Krystallwasser und schmilzt im reinen Zustand bei 92°. Ihr Silbersalz ist amorph, das Barytsalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 120°. In einem Röhrchen erhitzt, zersetzt sie sich nicht und destillirt erst bei hoher Temperatur.

Da sie nur in sehr geringer Menge als Nebenproduct bei der beschriebenen Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobu-

[1] Monatshefte für Chemie. IV, 27.

tyraldehyd entsteht, war mir bis nun eine weitere Untersuchung zur Aufklärung ihrer Constitution nicht möglich. Da sie aber nach der dem Diisopropylglycol zukommenden Structur durch Oxydation dieses nicht entstanden sein kann, so lässt sich vermuthen, dass sie entweder durch Oxydation eines in geringer Menge entstandenen condensirten Oxyaldehydes hervorging oder dass sie vielleicht das Oxydationsproduct des Eingangs dieser Mittheilung erwähnten mit dem Diisopropylglycol isomeren Körpers $C_8H_{18}O_2$ ist.

Im Anschluss an die vorliegende Arbeit mache ich die Mittheilung, dass Untersuchungen darüber im Gange sind, ob diese bei Isobutyraldehyd in so glatter Weise verlaufende Reaction auch bei anderen Aldehyden stattfindet. Darüber hoffe ich demnächst berichten zu können.

Elektrolytische Studien.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Vorläufige Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1883.)

Die Frage nach den Vorgängen in einer Lösung, während der elektrische Strom dieselbe durchfliesst, ist eine für die theoretische Chemie so überaus wichtige, dass dieselbe Gegenstand vielfältiger Erörterungen und experimenteller Untersuchungen geworden ist. Wenn nun auch unsere Kenntnisse über den letzten Grund der Erscheinungen noch äusserst lückenhafte sind und vielleicht noch längere Zeit bleiben werden, da ja das Wesen der Kraft, die bei diesen Erscheinungen ins Spiel kommt, noch in dichtes Dunkel gehüllt ist, so haben doch die zahlreichen Untersuchungen über die thermische Seite der Frage manche Punkte in früher ungeahnter Weise aufgeklärt und unsere Kenntnisse wesentlich gefördert.

Der einzige ruhende Punkt, den die Wissenschaft gewonnen hat, und von dem alle Theorien der Elektrolyse ausgehen müssen, ist das Faraday'sche elektrolytische Gesetz, welches in der neueren Fassung bekanntlich aussagt, dass gleich grosse Elektricitätsmengen gleich viele Valenzen zu lösen im Stande sind woraus dann unmittelbar folgt, dass Ströme von gleicher Intensität chemisch äquivalente Mengen der beiden Jonen an den Elektroden abscheiden müssen, dass mithin die Arbeitsleistung des Stromes bei der Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der Elektrolyte dieselbe ist für sämmtliche Elektrolyte ganz unabhängig von der chemischen Natur der in denselben enthaltenen Jonen.

In diesem Satze liegen nun aber auch die Hauptschwierigkeiten für eine einheitliche Beschreibung der Phänomene. Die Mehrzahl der Chemiker hält, wie mir scheint mit gutem Grunde, an der Vorstellung fest, dass die Atome oder Atomcomplexe, aus denen die Elektrolyte bestehen, durch eine bestimmte, ihrem Wesen nach unerforschte Kraft, die Affinität, an einander gekettet sind, und zwar ist diese Affinität in erster Linie von der chemischen Natur der in Frage kommenden Theilmolekeln abhängig. Acceptiren wir diese Vorstellung, für deren Aufgebung, wie gesagt, zwingende Gründe nicht vorliegen, so bietet die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen im Sinne des Faraday'schen Gesetzes ganz unerwartete Schwierigkeiten dar.

Kupfersulfat und Zinksulfat, um ein concretes Beispiel zu betrachten, sind Elektrolyte und zwar scheiden Ströme von gleicher Intensität aus den Lösungen dieser beiden Salze gleich grosse Mengen von Sauerstoff und Schwefelsäure an dem positiven Pole ab, während an dem negativen Pole chemisch äquivalente Mengen von Kupfer, beziehlich Zink ausgeschieden werden. Damit sich nun aber die beiden Salze in die besprochenen Theilmolekeln, Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure zerlegen können, sind seitens des Stromes ganz verschiedene Arbeitsleistungen nöthig und zwar für das Zinksulfat nahezu die doppelte Arbeitsleistung wie für das Kupfersulfat. Bei der Bildnng des ersteren Salzes aus Zink, Sauerstoff und Schwefelsäure beobachtete J. Thomsen die Wärmeentwicklung:

$$(Zn, O, SO_3 aq) = 106 \cdot 01 \text{ Cal.}$$

während bei der Bildung des Kupfersulfates unter denselben Umständen ungefähr nur halb so viel Wärme entwickelt wird, nämlich:

$$(Cu, O, SO_3 aq) = 55 \cdot 96 \text{ Cal.}$$

Man mag nun über die Bedeutung derartiger thermochemischer Daten urtheilen, wie man will, man mag sie als relatives Mass der bei der Bildung der betreffenden Salze in Betracht kommenden Affinitätskräfte anerkennen oder nicht, das beweisen sie ohne Zweifel, dass bei der Bildung des Zinksulfates mehr lebendige Kraft der Theilmolekeln in Wärme umgesetzt wird als

bei der Bildung des Kupfersulfates, dass mithin eine verschiedene Menge von Wärme oder was principiell auf dasselbe hinausläuft, von Elektricität umgekehrt wieder in lebendige Kraft der Theilmolekeln verwandelt werden muss, um den letzteren denselben Bewegungszustand wieder zurückzugeben, der ihnen vor ihrer Vereinigung zu den betreffenden Salzmolekeln eigenthümlich war. Nun kann aber, wenn man das Bestehen von Affinitätskräften zugibt, eine Zersetzung der Salze in der Weise, wie sie der Strom nachweislich bewirkt, doch nur dann eintreten, wenn der Strom vorher diese Affinitätskräfte lockert, insoferne er den ursprünglichen Bewegungszustand der Theilmolekeln restituirt. Da nun aber zu der Zerlegung des Zinksulfates nahezu die doppelte Menge an lebendiger Kraft nothwendig ist, als zur Zerlegung des Kupfersulfates, so sollte man zunächst erwarten, dass gleich grosse Elektricitätsmengen von dem letzteren Salze noch einmal so viel zerlegen als von dem ersteren — was mit dem Faraday-schen Gesetze in Widerspruch steht.

Es müssen also bei der Elektrolyse dieser Salze noch Factoren in Betracht kommen, die in umgekehrter Weise als die zur Zersetzung nöthige lebendige Kraft von der Affinität der Theilmolekeln bedingt werden, der Strom muss ausser der Zersetzung eine Arbeit leisten, die der Affinität der Theilmolekeln umgekehrt proportional ist. Dieser Schluss, den bekanntlich schon Faraday in seinen classischen Auseinandersetzungen über die Elektrolyse gezogen hat, scheint mir noch heute unabweislich zu sein, vorausgesetzt, dass man das Bestehen einer bestimmten Affinität überhaupt zugibt.

Mit Hilfe der Faraday'schen Voraussetzung lassen sich sämmtliche Erscheinungen vollkommen ungezwungen erklären. Es würde zur Zersetzung äquivalenter Salzmengen ein Theil der Elektricität durch die rein chemische Arbeit der Paralysirung der Affinitätskräfte, ein zweiter durch die secundären dem Strome durch den Leitungswiderstand und derartige Factoren auferlegten Arbeitsleistungen verbraucht werden. Da der erstere Summand der Affinität der Jonen direct, der letztere dagegen indirect proportional wäre, so würde für alle Elektrolyte die Summe der beiden Componenten constant bleiben, es würden mithin, ganz wie das Faraday'sche Gesetz es verlangt, bei der Zersetzung

chemisch äquivalenter Mengen sämmtlicher Elektrolyte gleiche Elektricitätsmengen verbraucht werden.

Ich habe schon an anderer Stelle (Die Elektrolyse, Wien 1883 bei Alfred Hölder, pag. 111) auf eine Versuchsreihe von Favre hingewiesen, die mir einer derartigen Auffassung der Erscheinungen nicht gerade zu widersprechen scheint. Favre fand nämlich, dass bei der Zersetzung äquivalenter Mengen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Kupfersulfat und Kupfernitrat der Kette in der That gleiche Wärme — mithin auch gleiche Elektricitätsmengen entzogen wurden, nämlich:

Für Schwefelsäure	59·895	Cal.
„ Salpetersäure	55·330	
„ Kupfersulfat	56·905	
„ Kupfernitrat	57·650	

Trotzdem der Strom in allen vier Voltametern verschiedene chemische Arbeit leistete, erlitt die Kette, doch bei allen vier Elektrolysen dieselbe Einbusse an lebendiger Kraft.

Seine weiteren Versuche für die Ermittlung der Wärmetönungen innerhalb der Elektrolyte waren für die uns beschäftigende Frage nicht verwendbar, da er durch die Einschaltung eines bedeutenden Widerstandes, der sich in demselben Calorimeter befand, wie die Batterie, den Einfluss des Leitungswiderstandes der Elektrolyte absichtlich eliminirte.

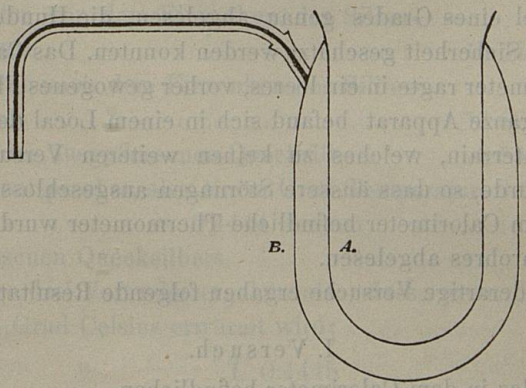
Diese und ähnliche Überlegungen veranlassten mich, eine Untersuchung in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate ich mir erlaube, in diesen Zeilen vorzulegen. Ich kann und will für meine bisherigen Versuche nur den Titel vorläufiger Orientirungsversuche in Anspruch nehmen. Ich glaube aber, dass die Werthe, welche ich erhalten habe, die Richtung, in welcher die Resultate fernerer, genauerer Versuche ausfallen werden, ziemlich unzweideutig andeuten und ich nehme um so weniger Anstand, sie der Öffentlichkeit zu übergeben, als ich mir zugleich das ungestörte Fortarbeiten in der eingeschlagenen Richtung durch diese Publication sichern möchte.

Da die mir zu Gebote stehenden Mittel die Anwendung eines genaueren Mischungscalorimeter nicht gestatteten und die Jahres zeit die Benützung des Bunsen'schen Eiscalorimeter ausschloss

so musste ich auf ein anderes Auskunftsmittel bedacht sein. Ich fand dasselbe in einem gewöhnlichen Gewichtsthermometer, welches mir in vorzüglicher Qualität von Herrn Franz Müller in Bonn hergestellt wurde.

Mein Calorimeter bestand, wie aus der untenstehenden Skizze ersichtlich ist, aus einer Eprouvette *(A)*, welche aus möglichst dünnem Glase hergestellt wurde, und um welche ein im Glas ziemlich starker Mantel *(B)* geschmolzen war.

Der letztere war mit einem seitlichen Tubulus versehen, in welchen ein zweimal gebogenes Thermometerrohr luftdicht eingeschliffen war. Der Raum zwischen *A* und *B* wurde mit ge-



reinigtem und sorgfältig getrocknetem Quecksilber angefüllt, und einige Stunden mit dem Vacuum einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gelassen. Hierauf wurde das Thermometerrohr in den Tubulus eingesetzt, so dass sich die Capillare desselben vollkommen mit Quecksilber anfüllte. Der ganze Apparat wurde, um Wärmeabgaben thunlichst zu verhüten, in einen dickwandigen, aus hartem Holz gedrechselten Klotz gesenkt, so dass noch ein Zwischenraum zwischen Glas und Holz blieb, welcher mit Baumwolle ausgefüllt wurde.

Die Auswerthung des Apparates wurde auf empirischem Wege durchgeführt. Ein mit einer Öse versehener massiver Cylinder aus chemisch reinem Silber, dessen Gewicht:

46·2775 Gramm

betrug, wurde mittelst eines dünnen Seidenfadens in einem Glas-

rohr aufgehängt, welches mit einem Glasmantel umgeben war, so dass es mittelst hindurchgeleiteten Dampfes auf 100° C. erwärmt werden konnte. Die Temperatur in dem Erwärmungsrohr wurde durch ein eingehängtes Thermometer controlirt: dieselbe betrug constant 100° C. Nachdem man den Dampf zwei Stunden lang durch den Apparat geleitet hatte, so dass man sicher annehmen konnte, dass der Silbercylinder die Temperatur von hundert Graden angenommen habe, wurde derselbe schnell in die Eprouvette des Calorimeter gesenkt. In der letzteren befand sich eine abgewogene Menge von destillirtem Wasser, und dieselbe wurde verschlossen durch einen Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Geisslerisches Thermometer geführt war, an welchem die Zehntel eines Grades genau abgelesen, die Hundertstel mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden konnten. Das Capillarrohr des Calorimeter ragte in ein leeres, vorher gewogenes Fläschchen.

Der ganze Apparat befand sich in einem Local des Laboratorium souterrain, welches zu keinen weiteren Versuchen verwendet wurde, so dass äussere Störungen ausgeschlossen waren. Das in dem Calorimeter befindliche Thermometer wurde mittelst eines Fernrohres abgelesen.

Drei derartige Versuche ergaben folgende Resultate:

I. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers	44·112 Gramm.
Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders	12·0° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders	13·2° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	0·5334 Gramm.

Es entsprechen mithin der Temperaturerhöhung um einen Grad der hunderttheiligen Scala:

0·4445 Gramm

ausgeflossenen Quecksilbers.

II. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers	51·8525 Gramm.

Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders . . . . . 10·0° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders . . . . . 11·2° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers . 0·5285 Gramm.

Der Temperaturerhöhung um einen Grad entsprechen mithin 0·4404 Gramm ausgeflossenen Quecksilbers.

III. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers . . . . . 48·243 Gramm.
Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders . . . . . 10·57° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders . . . . . 11·80° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers . 0·5467 Gramm.

Es entsprechen also einem Grad Temperaturerhöhung 0·4444 Gramm ausgeflossenen Quecksilbers.

Diese drei Versuche ergeben also, dass, wenn der Apparat um einen Grad Celsius erwärmt wird:

I. 0·4445
II. 0·4404
III. 0·4444
Mittel 0·4424

Gramm Quecksilber ausfliessen. Die Übereinstimmung zwischen den drei Versuchen ist eine ganz befriedigende; die Abweichung der drei Einzelwerthe von dem mittlerem Werthe beträgt nicht mehr als ein halbes Procent desselben. Ich will noch erwähnen, dass das in dem Calorimeter eingetauchte Thermometer unmittelbar nach dem Einsenken des Silbercylinders sehr schnell um einige Grad stieg, um dann ebenso schnell zu sinken und einen Stand einzunehmen, der sich während der Beobachtungszeit von 30 bis 45 Minuten nicht merklich änderte. Es beweist diese Beobachtung einerseits, dass die Wärmeabgabe an das Quecksilber, also die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes

innerhalb des Apparates sehr schnell erfolgt, und dass anderseits der Wärmeverlust nach aussen ein zu vernachlässigender ist.

Da nun bei diesen Versuchen das Gewicht des Wassers sowohl als des eingesenkten Silbers genau bekannt war, da ferner die Temperatur des Silbers vor dem Einsenken genau bestimmt war, so lässt sich die calorische Masse des leeren Apparates — Glas, Quecksilber, Thermometer — aus der beobachteten Temperaturerhöhung unschwer berechnen. Dieselbe beträgt im Mittel der drei Versuche, bezogen auf ein Kilogramm Wasser als Einheit:

0·16417.

Ich schritt nun zu den elektrolytischen Versuchen. Der Gang derselben war folgender: In das Calorimeter wurde eine abgewogene Menge der Lösung von bekannter Concentration eingefüllt, und die vorher ausgeglühten und abgewogenen Platinelektroden eingehängt. Nachdem man den Apparat, damit sich das thermische Gleichgewicht zwischen allen Theilen desselben herstellen könne, längere Zeit hindurch sich selber überlassen hatte, wurde die Temperatur abgelesen und der Strom von zwei Bunsen'schen Chromsäureelementen hindurch geleitet. Das Ende des Capillarrohres ragte wie bei den oben besprochenen Auswerthungsversuchen in ein leeres, vorher gewogenes Glasfläschchen. Nachdem der Strom eine Zeit lang — gewöhnlich 25 bis 30 Minuten — durch die Lösung geleitet worden war, wurde er unterbrochen, die Elektroden wurden mit destillirtem Wasser abgespült, durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers ergab die während der Abscheidung der gefundenen Metallmenge eingetretene Temperaturerhöhung, woraus die eingetretene Wärmeentwicklung unschwer berechnet werden konnte, da die calorische Masse der ganzen Vorrichtung bekannt war.

A

Versuche mit der Lösung $CuSO_4 + 200\,H_2O$.

Specifische Wärme der Lösung nach J. Thomsen 0·953.

I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers . . . . . 0·0727 Gramm.

Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·13245 Cal.

II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers . . . . . 0·0904 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·17201 Cal.
III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers . . . . . 0·0892 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·15457 Cal.

Diese drei Versuche ergeben also, dass während der Abscheidung eines Gramm Kupfers aus der Lösung eine Wärmemenge von:

I. 1·822
II. 1·902
III. 1·733
Mittel 1·807
} Cal.

entwickelt wird.

B.

Versuche mit der Lösung $Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$
Specifische Wärme der Lösung nach J. Thomsen 0·952.

I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink . . . . . 0·0611 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·059712 Cal.
II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink . . . . . 0·0667 Gramm
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·059582 Cal.
III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink . . . . . 0·0486 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·051664 Cal.

Es beträgt also die während der Abscheidung von einem Gramm Zink entwickelte Wärmemenge:

I. 0·977
II. 0·893
III. 1·060
Mittel 0·977
} Cal.

Diese beiden Versuchsreihen lehren, dass während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Kupfer, beziehlich Zink aus den Sulfaten die Wärmemengen:

57.372 Cal.

beziehungsweise:

$$31 \cdot 608 \text{ Cal.}$$

entwickelt werden. Es verhalten sich nun aber diese beiden Wärmetönungen zu einander, wie:

$$1 : 1 \cdot 81$$

während sich die betreffenden Affinitäten

$$\left.\begin{aligned} {}^1/_2\,(Zn, O, SO_3\ aq) &= 53 \cdot 005 \\ {}^1/_2\,(Cu, O, SO_3\ aq) &= 27 \cdot 98 \end{aligned}\right\} \text{Cal.}$$

zu einander umgekehrt verhalten wie:

$$1 : 1 \cdot 89$$

Es geht also daraus hervor, dass die durch den Leitungswiderstand oder sonstige secundäre Einflüsse zerstörten oder besser gesagt, in Wärme umgesetzten Elektricitätsmengen sich zu einander umgekehrt verhalten wie die Affinitäten der in Betracht kommenden Jonen.

Nehmen wir ferner an, die gesammten der Batterie bei den besprochenen Zersetzungen entzogenen Elektricitätsmengen würden in äquivalente Wärmemengen umgesetzt, so würden dieselben betragen:

$$\begin{aligned} \text{für } Zn\,SO_4 &: 31 \cdot 608 + 53 \cdot 005 = 84 \cdot 613 \text{ Cal.} \\ \text{„ } Cu\,SO_4 &: 57 \cdot 372 + 27 \cdot 98 = 85 \cdot 352 \text{ „} \end{aligned}$$

Es wäre also trotz der Verschiedenheit der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesammte Energieverlust der Kette in beiden Fällen derselbe, das Faraday'sche Gesetz wäre also auch unter der Annahme einer bestimmten durch den Strom zu überwindenden Affinität zwischen den Jonen vollkommen verständlich.

Ich habe dieses Resultat noch einer weiteren Prüfung unterzogen. Wenn die in dem Elektrolyt durch den Leitungswiderstand, secundäre Processe u. dgl. m. in Wärme umgesetzte Elektricitätsmenge in der That um so geringer ist, eine je grössere Affinität die betreffenden Jonen zu einander haben, so muss nothwendiger Weise bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates zwischen Kupfer-, beziehlich Zinkelektroden die entwickelte Wärmemenge für beide Salze gleich gross sein. Denn es ist ja klar, dass, wenn die durch die Auflösung der Anode unter Zurück-

bildung des ursprünglichen Salzes bedingte Wärmetönung in demselben Masse steigt, als die durch den Leitungswiderstand bedingte Wärmeentwicklung fällt, die Gesammtwärmeentwicklung in allen Fällen dieselbe bleiben muss.

Die Versuche wurden ganz in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, nur verwendete ich statt der Platinelektroden Kupfer-, beziehlich Zinkelektroden. Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welcher Ausdehnung die Voraussetzung von der unveränderten Zusammensetzung der Lösung erfüllt wurde, bestimmte ich bei jedem Versuche sowohl die Gewichtszunahme der Kathode als auch die Gewichtsabnahme der Anode. Beide waren in allen Fällen sehr angenähert gleich gross.

So fand ich, um ein Beispiel anzuführen, bei der Elektrolyse der Lösung:

$$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$$

Gewichtszunahme der Kathode 0·1030 }
Gewichtsabnahme der Anode 0·1020 } Gramm

und bei der Elektrolyse der Lösung:

$$Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$$

Gewichtszunahme der Kathode 0·1032 }
Gewichtsabnahme der Anode 0·1044 } Gramm.

Als Elektricitätsquelle diente ein Bunsen'sches Chromsäureelement. Ich führe, um das Detail nicht unnöthig zu häufen, von den zahlreichen Versuchen dieser Art, die ich ausgeführt habe, nur einige wenige an.

A.

Versuche mit der Lösung $Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$.

I. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer . . . 0·1038 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·13100 Cal.
II. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer . . . 0·1115 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·13944 Cal.
III. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer . . . 0·1135 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·13852 Cal.

Es werden also während der Abscheidung eines Gramm Kupfer aus der besagten Kupfersulfatlösung:

I. 1·262
II. 1·251
III. 1·222
Mittel 1·244
} Cal.

entwickelt. Drei ganz analoge Versuche mit der Lösung:

$$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$$

ergaben folgende Resultate:

I. Gewicht des abgeschiedenen Zink . . . 0·1025 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·12647 Cal.
II. Gewicht des abgeschiedenen Zink . . . 0·1254 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·15577 Cal.
III. Gewicht des abgeschiedenen Zink . . . 0·1025 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . . . . 0·12742 Cal.

Es ergeben sich daraus für die während der Abscheidung eines Gramm Zink entwickelte Wärmemenge folgende Werthe:

I. 1·234
II. 1·242
III. 1·243
Mittel 1·239
} Cal.

Berechnet man daraus die Wärmemengen, welche während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes der beiden Metalle frei werden würden, so erhält man:

für $Cu\,SO_4$ 39·497
„ $Zn\,SO_4$ 39·958
} Cal.

also vollständig unserer Voraussetzung gemäss ergeben sich für beide Salze dieselben Werthe.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass sich diese Wärmetönungen mit der Concentration der Lösung wenig ändern. Ich führte je zwei Versuche mit den Lösungen:

$$Cu\,SO_4 + 100\,H_2O \text{ und } Zn\,SO_4 + 100\,H_2O$$

aus und zwar fand ich für die Wärmetönung während der Abscheidung eines Gramm des betreffenden Metalles:

für $Cu\,SO_4$:

I. 1·189
II. 1·189
Mittel 1·189
} Cal.

für $ZnSO_4$:

I. 1·209
II. 1·216
Mittel 1·212 } Cal.

Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes des betreffenden Metalles entwickelte Wärmemenge:

für $CuSO_4$ 37·75
„ $ZnSO_4$ 39·39 } Cal.

also im Wesentlichen dieselben Werthe wie bei den früheren Versuchen.

Ich habe endlich noch eine Versuchsreihe mit einer Silbernitratlösung von der Concentration:

$$Ag_2N_2O_6 + 200H_2O$$

ausgeführt. Es waren diese Versuche mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da das Silber an der Kathode sich nicht in dichten Schichten, sondern in feinen Blättchen abschied, welche herabfielen, so dass die Bestimmung des metallisch ausgeschiedenen Silber nicht genau durchführbar war. Ich benützte daher zur Bestimmung der während des Versuches zersetzten Salzmenge nur den Gewichtsverlust der Anode.

Die Resultate der drei von mir ausgeführten Versuche waren folgende:

I. Gewichtsverlust der Anode . . 0·4488 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . 0·13707 Cal.
II. Gewichtsverlust der Anode . . 0·5566 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . 0·18053 Cal.
III. Gewichtsverlust der Anode . . 0·5443 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . . 0·17316 Cal.

Die Versuche ergeben mithin für die während der Abscheidung eines Gramm Silber entwickelte Wärmemenge:

I. 0·305
II. 0·324
III. 0·318
Mittel 0·316 } Cal.

Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Silber entwickelte Wärmemenge der Werth:

34·03 Cal.

Der Werth kommt dem für das Zink- und Kupfersulfat erhaltenen ziemlich nahe. Dass er etwas geringer ausfällt, könnte, ausser durch die Ungenauigkeit der Methode, noch durch folgenden Umstand erklärt werden.

Nach den Versuchen von Hittorff über die Wanderung der Jonen wird bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates ein gleicher Antheil der lebendigen Kraft in kinetische Energie der Jonen verwandelt: es wandern gleiche Mengen von Kupfer und von Zink zu der Kathode, nämlich:

für Kupfer 0·356
„ Zink 0·364 } Theile des Äquivalentes.

Für das Silber trifft das aber nicht zu. Bei der Elektrolyse des Silbernitrates wandern

0·474 Theile des Äquivalentes

zu der Kathode, es wird mithin ein grösserer Antheil der in Gestalt von Elektricität der Lösung zugeführten lebendigen Kraft in kinetische Energie der Theilmolekeln verwandelt, es kann mithin nur ein geringerer Antheil derselben in Wärme umgesetzt werden.

Ich habe endlich im Anschluss an die bisher besprochenen Versuchsreihen einige Versuche über die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt.

Es wurden die beiden Lösungen

$Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$ und

$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$

zu gleichen Theilen mit einander gemischt und eine abgewogene Menge dieser Lösung innerhalb des Calorimeter zwischen Platinelektroden durch den Strom von zwei Bunsen'schen Chromsäureelementen elektrolysirt.

Ein Vorversuch ergab in vollständiger Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen von Poggendorf und Magnus, dass die Metallabscheidung an der Kathode aus reinem Kupfer bestand, während Zink in derselben nicht nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich ferner der Unterschied, dass während aus der reinen Kupfersulfatlösung das Metall vollkommen dicht abge-

schieden wurde, der Metallniederschlag bei der Elektrolyse der gemischten Lösung nur zum Theil aus dichtem Kupfer bestand, während ein anderer Theil der Kupfers sich in lockerer, schwammiger Gestalt abgeschieden hatte. Es musste daher die Gewichtsbestimmung des abgeschiedenen Kupfer in der Weise ausgeführt werden, dass man den Metallniederschlag in verdünnter Salpetersäure auflöste und die Menge des aus dieser Lösung durch Kaliumhydroxyd gefällten Kupferoxydes wog.

Ich fand, dass während der Abscheidung eines Gramm Kupfer aus der gemischten Lösung:

1·736 Cal.

entwickelt wurden.

Die Abscheidung des reinen Kupfer an der Kathode kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder man nimmt mit Favre an, der Strom zerlege zunächst das leichter zersetzliche Kupfersulfat und lasse das Zinksulfat intact, oder man deutet mit Hittorff den Vorgang in der Weise, dass man annimmt, beide Salze würden zu gleichen Theilen zerlegt, das Zink löse sich aber an der Kathode in der Kupfersulfatlösung unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Kupfer wieder auf. Abgesehen davon, dass die letztere Deutung dem Faraday'schen Gesetze besser entspricht, scheint mir auch das Aussehen des abgeschiedenen Kupfer den Gedanken an eine secundäre Abscheidung eines Theiles desselben sehr nahe zu legen.

Eine thermochemische Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder der anderen Deutung des Vorganges ist wegen einer sonderbaren Eigenschaft der aufzulösenden Gleichung nicht zu erbringen.

Nehmen wir an, von dem einen Gramm Kupfer, welches aus der gemischten Lösung abgeschieden wurde, seien x Theile durch den Strom direct abgeschieden worden, $(1—x)$ Theile dagegen durch die secundäre Auflösung des zunächst abgeschiedenen Zink in der Kupfersulfatlösung. Da nach Thomsen die Wärmetönung:

$$(Cu\,SO_4\,aq, Zn) = 50{\cdot}05\ Cal.$$

ist, so entspricht der Ausfällung eines Gramm Kupfer durch metallisches Zink aus der Sulfatlösung die Wärmetönung:

0·788 Cal.

Wir erhalten mithin die Gleichung:

$$1{\cdot}807\,x + (1-x)\,0{\cdot}788 + (1-x)\,\frac{65}{63{\cdot}5}\,0{\cdot}977 = 1{\cdot}736.$$

Der dritte Summand entspricht der Wärmetönung, welche durch die ursprüngliche Abscheidung des Zink durch den Strom bedingt ist. Lösen wir diese Gleichung in Bezug auf x auf, so erhalten wir:

$$0{\cdot}02\,x = -0{\cdot}051$$

d. h. sehr angenähert:

$$x = \frac{0}{0.}$$

Die Gleichung besitzt also unendlich viele Wurzeln, woraus das merkwürdige Resultat folgen würde, dass bei der Elektrolyse eines Gemenges von Zinksulfat und Kupfersulfat stets dieselbe Wärmemenge entwickelt wird, unabhängig von dem Verhältniss, nach welchem die beiden Lösungen mit einander gemischt werden, nach welchem also auch die beiden Metalle sich aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst an der Kathode abscheiden. Eine unerlässliche Voraussetzung ist natürlich, dass sich noch genügend viel Kupfersulfat in der Lösung befindet, damit der besprochene secundäre Process vor sich gehen kann.

Ich mischte, um diese Folgerung einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, die beiden Sulfatlösungen in dem Verhältniss, dass die Zinklösung zwei Drittel der Mischung ausmachte, und elektrolysirte dieselbe zwischen Platinelektroden. Auch hier schied sich an der Kathode reines Kupfer ab, während Zink nicht nachgewiesen werden konnte. Die während der Abscheidung eines Gramm Kupfer beobachtete Wärmeentwicklung betrug:

1·832 Cal.

ein Werth, der mit dem, bei dem ersten Versuche erhaltenen merklich übereinstimmt.

Zur Constitution des Chinins und Chinidins.

Von Zd. **H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie V.)

(Vorgelegt in einem versiegelten Couvert am 20 Juli 1882.)

Vor einem Jahre habe ich eine Untersuchung „Über Chinin und Chinidin" veröffentlicht (Sitzungsber. LXXXIV. Bd. II. Abth. 622), deren wichtigste Resultate sich folgendermassen zusammenfassen lassen:

„Beide Alkaloide gehen mit Chromsäure oxydirt in Kohlensäure, eine syrupöse und in eine gut krystallisirte Säure über, welch letztere Chininsäure genannt wurde.

Die Chininsäure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_3$, ist einbasisch und einatomig; mit concentrirter Salzsäure erhitzt, liefert sie Chlormethyl und Xanthochinsäure der Formel $C_{10}H_7NO_3$.

Die Xanthochinsäure wird endlich beim starken Erhitzen in Kohlensäure und in einen phenolartigen Körper zerlegt, der seiner Entstehung halber als ein Oxychinolin anzusehen wäre.

Nachdem nun aber, wie ich in derselben Mittheilung nachwies, die Chininsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt, dieselbe Tricarbopyridinsäure liefert wie die Cinchoninsäure, ist es erstlich mehr als wahrscheinlich, dass sie ein Chinolinderivat ist, zweitens ist es dann aber auch sicher, dass ihre Methoxylgruppe im Benzolring des Chinolins sitzt. Als Consequenz dessen ergibt sich die Annahme, dass auch das aus der Xantochinsäure entstehende Oxychinolin ein im Benzolrest hydroxylirtes Chinolin ist."

Letzterer Körper ist damals nur sehr beiläufig charakterisirt worden, da Rücksichten auf die immerhin umständliche Beschaffung des so kostbaren Materials es räthlich erscheinen liessen, die Untersuchung erst dann vorzunehmen, wenn die synthetisch darstellbaren Oxychinoline genügend gekannt sind.

Nach unseren gegenwärtigen Vorstellungen sind nur vier im Benzolrest hydroxylirte Chinoline zu erwarten, es dürfte dann

also nicht schwer fallen, das „Chinin—Oxychinolin“ mit einem der drei bereits bekannten Isomeren zu identificiren, oder es als das vierte Oxychinolin zu erkennen, dessen synthetische Darstellung bisher nicht gelungen ist.

Es sei vorausgeschickt, dass der Vergleich die Natur des Oxychinolins aus Chinin klarstellte; nachdem die Thatsache nicht ohne Wichtigkeit ist, erscheint es mir nothwendig, die dahin führenden Versuche detaillirt zu beschreiben.

Die Xantochinsäure wird erst bei hoher Temperatur zerlegt, bei 310° ist sie noch vollständig unzersetzt. Zur Darstellung des Oxychinolins wurden daher 2 Grm. reine Säure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen im Eisenfeilbade bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, die Temperatur dann so regulirt, dass der Gasstrom gleichmässig blieb.

Die Xanthochinsäure schmolz zu einer schwärzlichen Flüssigkeit, in den oberen Theile des Kolbens sublimirten blendend weisse Prismen, denen eine sehr kleine Menge einer gelblichen Substanz beigemischt war, offenbar der Zersetzung entgangene Xanthochinsäure. Das entweichende Gas trübte in allen Stadien des Processes Barytwasser sehr stark.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wog der erkaltete Kolbeninhalt 1·51 Grm., 2 Grm. Xanthochinsäure hatten demnach 24·5 Percent an Gewicht verloren, während die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_3}_{\text{Xanthochinsäure}} = \underbrace{C_9H_7NO_3}_{\text{Oxychinolin}} + CO_2$$

einen Verlust von 23·2 Percent erfordert.

Die sublimirten Krystalle erwiesen sich als leicht löslich in verdünnter Kalilauge und Salzsäure, nicht löslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus der salzsauren Lösung wurden sie durch Sodalösung wieder gefällt, besassen also die allgemeinen Eigenschaften der Oxychinoline. Nachdem nun aber die Substanz weder mit Wasserdampf flüchtig war, noch in verdünntem Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt eine Grünfärbung, sondern eine röthliche zeigte, konnte sie mit dem synthetischen *o*-Oxychinolin nicht identisch sein.

Behufs weiterer Untersuchung vereinigte ich das Sublimat und den am Boden des Kolbens befindlichen krystallinischen

Kuchen, löste in verdünnter Salzsäure und liess bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten.

Das wieder nun in Wasser aufgenommene Chlorhydrat, von harzigen Flocken abfiltrirt, war dunkelbraun gefärbt, es verlor den grössten Theil der färbenden Substanzen, indem es kochend mit einigen Tropfen Platinchlorid vermischt, die helle Lösung filtrirt und durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Platin ausgefällt wurde. Beim Eindampfen hinterblieben dann gelbe Prismen. Vorerst aus kochendem Alkohol krystallisirt, wurden sie dann in Wasser gelöst; durch Zusatz von etwas Zinnchlorür, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, entstand eine nahezu farblose Flüssigkeit, die sehr stark concentrirt und dann mit etwas Alkohol versetzt etwa 1 Grm. eines schwach gelblich gefärbten Salzes in hübschen Prismen lieferte.

Dasselbe gab nun in Wasser gelöst und mit Ätzkali, schliesslich mit Natriumcarbonat ausgefüllt, schwach gelbliche Krystallkörner, die gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in fast weissen Prismen anschossen.

Ein Theil derselben wurde zur Darstellung der Platindoppelverbindung benützt, die röthlich gelbe Prismen, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, bildet.

0·2606 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0133 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0682 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_{11}NO)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
Pt....	26·49	26·17
H_2O ..	4·89	5·10

Diese Zahlen bestätigen die erwartete Zusammensetzung.

Das Oxychinolin aus Chinin krystallisirt aus absolutem Alkohol in ziemlich derben, aus verdünntem Alkohol in zarten, feinen Prismen, Alkohol löst es ohne Färbung, auf Wasserzusatz zeigt sich lichtgelbe Farbe, die nach Zufügung von Alkohol wieder verschwindet; keine Lösung zeigt irgend welche Fluoreszenzerscheinung, es kann also auch das -*m*-Oxychinolin, das insbesondere in verdünnt alkoholischer Lösung prächtig grün fluoreszirt, nicht vorliegen.

Der Schmelzpunkt ziemlich compacter Krystalle liegt aber bei 194° uncorr., also sehr nahe dem des -*p*-Oxychinolins, der

mit 193—194° ermittelt worden ist. Folgende Angaben setzen ausser allen Zweifel, dass thatsächlich letzteres aus der Xantochinsäure entsteht.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid um so schwächer und um so ausgesprochener gelb gefärbt, je reiner die gelöste Substanz ist.

Sie liefert nach Zufügung von Pikrinsäure alsbald zarte, gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt glatt bei 235—235·5 uncorr. liegt.

Nach Zusatz von Kupferacetat entsteht unmittelbar eine schön blaugrüne Färbung, dann allmählig gut ausgebildete violet gefärbte Prismen, die von kochendem Alkohol mit schön laubgrüner Farbe aufgenommen werden, nach dem Verdunsten unverändert hinterbleiben.[1]

Das Oxychinolin wird von etwa der vierfachen Menge concentrirter Salpetersäure in der Kälte nicht gelöst, leicht bei vorsichtigem Erwärmen. Die rasch mit Wasser wieder abgekühlte Flüssigkeit setzt nach vorsichtigem Verdünnen mit kaltem Wasser orangerothe Krystalle ab, die von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht gelöst werden. Die Lösung vorsichtig mit Ätzkali versetzt, lässt zarte, gelbliche Prismen fallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 140—141° schmelzen, also bei derselben auffallend niedrigen Temperatur, wie das Nitroparaoxychinolin.

Ihre alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Kupferacetat zuerst prächtig grün, und setzt dann einen kupferbraunen Niederschlag ab, wird aber gleichzeitig eine Spur Alkali zugefügt, einen grünen. Das Barytsalz der Nitroverbindung bildet orangerothe seidenglänzende Nadeln und ist schwer in kaltem weit leichter in kochendem Wasser löslich.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass obige Reactionen gleichzeitig mit dem synthetisch erhaltenen Oxychinolin ausgeführt wurden und sich dabei vollständigste Übereinstimmung ergab.

---

[1] Die Beschreibung der Kupferverbindung des synthetischen —p— Oxychinolins weicht, was die Färbungen betrifft, etwas ab. Sublimirte synthetische Substanz verhält sich aber genau so, wie oben beschrieben.

Dass die Schmelzpunkte nicht absolut übereinstimmen, kann bei so schwierig rein darstellbarer Substanz kaum Wunder nehmen, die Abweichung bei derselben ist überdies so gering, die sonstige Übereinstimmung so präcis, dass die Identität beider Körper ausser allem Zweifel steht.

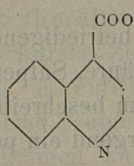
Durch diese Thatsache wird die Constitution des von Königs als Chinolidin bezeichneten sogenannten Oxylepidin, wie es Butlerow und Wischnegradsky zuerst erhielten, aufgeklärt, es ist der Methyläther des -*p*-Oxychinolins oder des -*p*-Chinanisol, ebenso ist die Constitution der Xanthochin- und der Chininsäure bis auf die Stellung der Carboxylgruppe erkannt[1] und damit die eine Hälfte vom Molekül des Chinins und Chinidins.

---

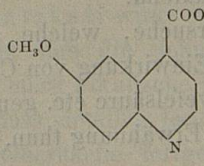
1 (Zusatz, beigefügt am 19. Juli 1883.) Die Untersuchung über das α- und β-Naphtochinolin von A. Cobenzl und mir (Monatshefte IV, 436) hat gezeigt, dass die Stellung der Pyrichinmonocarbonsäuren und einiger Chinolincarbonsäuren thatsächlich so ist, wie ich es vor längerer Zeit (Monatshefte I, 800) vermuthungsweise ausgesprochen habe.

Damit ist nun auch die Stellung der Carboxylgruppen in der Chinchoninsäure, Chininsäure und Xanthochinsäure gegeben, die Constitution der Säuren durch folgende Formeln ausdrückbar:

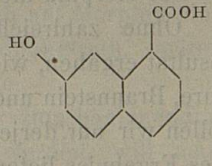
Cinchoninsäure



Chininsäure



Xanthochinsäure



Über die Oxydation des Morphins.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **L. Barth** und **H. Weidel.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Obwohl schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin beschäftigt, ist es uns bisher mannigfacher Hindernisse wegen nicht möglich gewesen diese Arbeit zu einem entsprechenden Abschlusse zu bringen.

Wir theilen daher im Nachfolgenden ganz kurz unsere bisherigen Erfahrungen mit, indem wir hoffen, Ausführlicheres in Bälde nachtragen zu können.

Den meisten oxydirenden Substanzen gegenüber verhält sich das Morphin nicht einladend.

Ohne zahlreiche Versuche, welche kein befriedigendes Resultat ergaben, wie die Einwirkung von Chromsäure, Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure etc. genauer zu beschreiben, wollen wir nur derjenigen Erwähnung thun, die irgend ein positives Ergebniss lieferten.[1]

Einwirkung von Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung verläuft ziemlich energisch und namentlich am Anfange tritt schnelle Entfärbung ein. Wenn nach allmäligem Erwärmen gegen 100° der Verbrauch schon sehr träge geworden ist, unterbricht man die Operation.

Aus der vom Manganniederschlage getrennten Lösung lässt sich weder so lange sie alkalisch ist, noch nach dem Ansäuren

[1] Hier sei auch bemerkt, dass das Morphin nach der Methode von C. Liebermann acetylirt, ein in prachtvollen Tafeln krystallisirtes Product liefert welches übrigens bei der Oxydation ein dem Morphin ganz analogen Verhalten zeigte.

irgend etwas durch Äther ausziehen. Als Hauptproduct der Reaction resultirt ein hellgelbbräunlich gefärbter saurer Syrup, der auch nach monatelangem Stehen kaum Spuren von Krystallisation zeigte. Auch Salze desselben wurden nur in amorpher Form erhalten. Bemerkenswerth ist das Verhalten desselben gegen Kupferacetat. Eine mit diesem Reagens versetzte Lösung bleibt klar, beim Erhitzen zum Sieden trübt sie sich und es fällt ein blaugrüner flockiger Niederschlag heraus, der sich nach dem Erkalten wieder auflöst.

Es erinnert dieses Verhalten an das der Cinchomeronsäure und Pyridintricarbonsäure unter ähnlichen Umständen.

Wird die syrupöse Säure mit Kalk gemischt, der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein basisches Öl von ausgesprochenem Pyridingeruch.

Arsensäure wirkt auch im geschlossenen Rohre nicht energisch auf Morphin ein. Man erhält eine neue Base, die eine Methylgruppe weniger, dagegen ein Hydroxyl mehr zu enthalten scheint als das Morphin. Die Reaction verläuft nicht immer gleich, trotzdem wir nach Möglichkeit die gleichen Bedingungen einhielten. Die Ausbeuten sind wechselnd und nicht besonders befriedigend.

Schmelzendes Ätzkali wirkt energisch auf Morphin ein. Nach kurzer Zeit färbt sich die Schmelze dunkelroth, später braun. Es entweichen stark alkalische Dämpfe.

Das Schmelzen muss ziemlich lange, bis zum beginnenden Verglimmen an der Oberfläche fortgesetzt werden, will man anders eine halbwegs brauchbare Ausbeute erzielen. Nach dem Ansäuren scheiden sich braunschwarze Flocken aus, humusartig und stickstofffrei. Die Lösung gibt an Äther ziemlich viel ab. Nach dem Verjagen des letzteren und Aufnahme des Rückstandes in Wasser bleibt eine amorphe Masse ungelöst. Die wässerige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Niederschlage erhält man nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, wiederholtem Reinigen und Umkrystallisiren Protokatechusäure von den bekannten Eigenschaften, deren Zusammensetzung auch durch die Analyse festgestellt wurde.

Das Filtrat entbleit und eingedampft, enthält immer noch etwas Protokatechusäure, die nur sehr schwierig durch wiederholte

Bleifällungen entfernt werden kann und ausserdem eine zweite Säure in durchsichtigen glasglänzenden Prismen anschiessend, ohne Eisenreaction, leicht löslich in Wasser und von deutlich saurem Geschmack. Da uns durch Zufall die reinste Partie derselben verloren ging, können wir leider vorderhand nichts über ihre Zusammensetzung aussagen. Als die Schmelze in einer silbernen Retorte mit vorgelegtem Kühler ausgeführt wurde, konnte man die entweichenden alkalischen Dämpfe in verdünnter Salzsäure auffangen. Man erhielt ein zerfliessliches Chlorhydrat, im Wesentlichen Methylaminsalz, dem aber noch eine geringe Menge einer zweiten Verbindung beigemischt war. Der Versuch muss in grösserem Massstabe angestellt werden, um über die Natur der zweiten Base Aufklärung zu erhalten.

Das Fehlen aromatischer Substanzen unter den Oxydationsproducten des Morphins bei Anwendung von Kaliumpermanganat einerseits, sowie das Nichtauftreten von Pyridin- (oder Chinolin-) Abkömmlingen bei der Oxydation dieses Alkaloïds mit Ätzalcalien scheint bemerkenswerth und deutet darauf hin, dass im Morphin aromatische und Pyridin- (oder Chinolin-) Gruppen anders mit einander verbunden sein müssen als z. B. im Narcotin, welches bekanntlich eine leichte Trennung seiner beiden Hauptbestandtheile gestattet.

Um zu erfahren, ob etwa Chinolinabkömmlinge, namentlich hydrirte, in der Kalischmelze sich so zerlegen, dass der Pyridinkern zerstört wird und der Benzolkern in irgend einer Form erhalten bleibt, haben wir die Tetrahydrocinchoninsäure mit Kali verschmolzen und dabei die Abwesenheit jeglicher aromatischer Substanz (sowie auch die eines etwa zu erwartenden Oxyproductes) in der Reactionsmasse constatiren können. Ebenso haben wir eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali unterworfen und bei diesem Versuche beobachtet, dass der Pyridinkern nicht zerstört wird, und kein basisches Product, etwa Methylamin oder Ammoniak entsteht.

Die Fortsetzung der Untersuchung wird hoffentlich darüber Aufschluss geben, in welcher Weise der aromatische und der stickstoffhältige Kern im Morphin mit einander verknüpft sind.

Es sei zum Schlusse erwähnt, dass auch andere Opiumalkaloïde, so das Papaverin (siehe folgende Mittheilung), das Narcotin, das Narceïn und Thebaïn sich gegen schmelzendes Kali sehr reactionsfähig erweisen und neben anderen Producten wie es scheint fast stets Protokatechusäure liefern (mit Ausnahme vielleicht des Thebaïns). Die Narcotin- respective Cotarninkalischmelze wird darum ein besonderes Interesse beanspruchen können, weil im Narkotin der stickstoffhältige Theil sicherlich ein Pyridinderivat ist und man das Schicksal dieses letzteren gegenüber schmelzendem Kali bei dieser Gelegenheit wird erfahren können. Aus diesem Grunde soll auch das Piperin in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen werden, von dem man ja ebenfalls weiss dass einer seiner Bestandtheile, das Piperidin, Hexahydropyridin ist.

Die Arbeiten hierüber sind im Gange.

Über Papaverin.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. Guido **Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Seit einiger Zeit bin ich mit dem Studium des Papaverins beschäftigt und eine grössere Anzahl von, mit diesem Alkaloide ausgeführten Versuchen, befindet sich in einem mehr oder weniger vorgeschrittenen Stadium der Untersuchung, ohne dass irgend Einer bereits abgeschlossen wäre. Wenn ich trotzdem die gemachten Beobachtungen in aller Kürze mittheile, so möge als Entschuldigung dafür angeführt werden, dass meine Arbeiten durch die Sommerferien eine längere Unterbrechung erleiden werden und ich mir durch nachstehende Notiz das ungestörte Arbeiten sichern möchte.

Vor Allen möge hier der Oxydationsversuche gedacht werden: Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure habe ich die Bildung brauner seideglänzender Nadeln, wie sie Merck bei dieser Reaction erhalten hat, nicht beobachtet. Aus dem Reactionsproducte wurden bisher nur nicht krystallisirende Substanzen neben unverändertem Papaverin gewonnen.

Übermangansaures Kalium in ziemlich grosser Verdünnung entwickelt beim Kochen mit Papaverin, Ammoniak, welches in vorgelegter Salzsäure aufgefangen worden ist; die entfärbte Lösung wurde vom Manganniederschlage getrennt und lieferte nach dem Einengen eine kleine Quantität Papaverin; die alkalische Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Dieser hinterlässt einen gelben Syrup, der unter dem Mikroskope Krystallansätze zeigt. Die wässerige Lösung dieses Syrups gibt mit Kupferacetat eine geringe Menge eines blaugrünen Niederschlages, der beim Kochen sich bedeutend vermehrt, nach dem

Erkalten aber wieder verschwindet. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat stellt nach dem Eindampfen einen sehr stark sauren Syrup dar, der Carbonate leicht zersetzt; auch die bisher dargestellten Salze dieser Säure sind amorph. Das Barytsalz fällt erst beim Kochen nieder, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium versetzt; es gibt beim Glühen mit Kalk pyridinartig riechende Dämpfe.

Eine ganz kleine Probe Papaverin (etwa $^1/_{10}$ Grm.) liess beim Schmelzen mit Kalihydrat schon deutlich qualitativ die Bildung von Protocatechusäure nachweisen; die dabei entweichenden Dämpfe rochen ammoniakalisch und gleichzeitig aromatisch. In grösserem Massstabe wurde die Kalischmelze in einer silbernen Retorte ausgeführt, welche mit Kühler und Vorlage verbunden war, welche Letztere noch mit einem mit Salzsäure beschickten Peligot'schen Absorptionsapparate communicirte. Das Destillat bestand aus einer wässerigen stark alkalischen und einer öligen Schicht, welche bald theilweise erstarrte, dies aber selbst in einer Kältemischung nicht mehr that, nachdem sie mit Salzsäure geschüttelt worden war; die salzsauren Lösungen wurden vereinigt und mit Kalilauge versetzt, welche einen Niederschlag erzeugte, der als Papaverin an Schmelzpunkt und Schwefelsäurereaction erkannt wurde; die alkalische Lösung wurde nun destillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt hinterliess nach dem Eindampfen ein in schönen Blättchen krystallisirendes leicht zerfliessliches Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz genau den Platingehalt hatte, welcher dem Methylaminchloroplatinat zukömmt. Das ölige Destillat hat einen guajacolähnlichen Geruch, siedet constant bei 218°, gibt keine Farben-Reaction mit Eisenchlorid und hat die Zusammensetzung des Dimethylhomobrenzcatechins. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung erhält man Protocatechudimethyläthersäure, was durch Analyse und Schmelzpunkt (180°) erwiesen ist. Die Ausbeute an Dimethylhomobrenzcatechin wie auch an Methylamin ist eine sehr befriedigende.

Weniger einfach ist die Aufarbeitung der Schmelze selbst, in welcher sich als Hauptproduct der Oxydation Protocatechusäure in grosser Menge findet; in Einem Falle betrug die Ausbeute an

roher Protocatechusäure, wie sie durch Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Äther gewonnen wurde, über 30 Percent des angewandten Papaverins. Diese rohe Säure enthält nur noch geringe Mengen Oxalsäure und einer schwer in Wasser löslichen krystallinischen Substanz, über welche ich noch nicht in der Lage bin etwas anzuführen. Beim Ansäuern der Schmelze fällt eine braune Substanz heraus, welche an kochendes Wasser einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper abgibt, der bei circa 106° schmilzt und mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gibt. Noch eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz mit violetter Eisenreaction wurde aus dem alkoholischen Auszuge der mit Kaliumcarbonat neutralisirten und eingedampften Schmelze erhalten. Mit dem Studium dieser Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Die beiden obengenannten flüchtigen Zersetzungsproducte des Papaverins, Dimethylhomobrenzcatachin und Methylamin, entstehen auch bei der trockenen Destillation des Alkaloids. Ebenso scheinen sie bei der Destillation mit Kalk oder Zinkstaub gebildet zu werden, wenigstens entsteht in beiden ein öliges nach Guajaçol riechendes und mit Eisenchlorid nicht reagirendes Destillat und entweichen basische Dämpfe.

Barytwasser wirkt äusserst langsam auf Papaverin ein; nach zehntägigem Kochen am aufsteigenden Kühler war nur ein kleiner Bruchtheil des angewandten Alkaloids zersetzt, obwohl während der ganzen Dauer des Versuches stetige aber äusserst schwache Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe nachweisbar war. Der mit Kohlensäure von Baryt befreite Rückstand enthielt neben unverändertem Papaverin nur ganz geringe Quantitäten einer guajacolähnlich riechenden Schmiere. Der Versuch soll bei höherer Temperatur und unter Druck wiederholt werden.

Natriumamalgam verwandelt Papaverin nach längerer Einwirkung in alkoholischer Lösung in ein dickes Öl, welches nach längerem Stehen Krystallansätze zeigt.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium gelingt es nicht, ein Acetylproduct des Papaverins darzustellen, woraus wohl arf das Fehlen von Hydroxylgruppen zu schliessen ist, um so eher als Papaverin sich nicht, wie beispielsweise Morphin, in Alkalien auflöst.

Erhitzt man Papaverin mit Salzsäure auf 130°, so entweicht nach dem Öffnen des Rohres ein Gas, welches mit Kalilauge gewaschen mit grüngesäumter Flamme brennt, also wohl Chlormethyl ist. Man hat eine klare Lösung, aus der durch Alkohol nichts fällbar ist. Der Verdampfungsrückstand ist ein dickes braunes Öl, dessen verdünnte alkoholische oder wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine sehr intensive smaragdgrüne Färbung gibt, welche auf vorsichtigem Zusatze verdünnter Sodalösung in eine rothe übergeht, eine Reaction, welche wahrscheinlich durch die Gegenwart von Homobrenzcatechin veranlasst wird. Mit Kalilauge färbt sich das Öl in wässeriger Lösung dunkelbraun. Sodalösung erzeugt in der wässerigen Lösung des Öles einen weissen flockigen Niederschlag, der abfiltrirt bald harzartig zusammenbackt und an der Luft schnell grün wird. Die Eigenschaften dieses Körpers erinnern an jene des Apomorphins. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, Näheres über das Papaverin mitzutheilen.

Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd.[1]

(Synthetische Darstellung des Parvolins.)

Von Dr. **Alfred Waage.**

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Die charakteristischen Verbindungen der Aldehyde der Ameisensäure-Reihe mit Ammoniak sind noch nicht für alle bekannten Homologen dargestellt worden.

Die Mehrzahl dieser Körper besitzt die allgemeine Formel

$$C_nH_{2n}.O.NH_3 = C_nH_{2n}\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Hierher gehört das Acetaldehyd-Ammoniak von Liebig, erhalten durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aldehyd; ferner die Ammoniakverbindung des normalen Butyraldehydes, als welche die von Guckelberger dargestellte Verbindung betrachtet werden kann, die von Strecker durch Schütteln mit concentrirtem wässerigen Ammoniak erhaltene Verbindung des Isovaleraldehydes und das von Erlenmeyer beschriebene Oenantholammoniak, welches ebenfalls durch Mengen von wässerigem Ammoniak mit Aldehyd entsteht.

Ameisen- und Isobutyraldehyd dagegen geben anders constituirte Verbindungen.

Leitet man nämlich über erwärmtes Trioxymethylen trockenes Ammoniak, so entsteht eine einsäurige Base, das Hexamethylenamin $(CH_2)_6.N_4$ (Butlerow).

Ferner hat Lipp beim Zusatz von Isobutyraldehyd zu überschüssigem concentrirtem Ammoniak einen Körper von der Formel $(C_4H_8)_7H_6ON_6 = C_{28}H_{62}N_6O$ bekommen.

---

[1] Vrgl. Monatshefte III. 693. Vorl. Mittheilung.

Auch gibt Oenanthol mit trockenem Ammoniak öliges Hydrooenanthamid $(C_7H_{14})_3N_2$.

Diese Verbindungen entstehen also sämmtlich durch directe Vereinigung von Aldehyd mit Ammoniak. Sie sind mit Ausnahme der Oenantholverbindungen feste krystallisirende Körper, welche, bei gewöhnlicher Temperatur stabil, durch Säuren in Aldehyd und Ammoniak zerlegt werden.

Da die Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd bisher noch nicht studirt worden war, so unterzog ich mich — einer Aufforderung des Herrn Prof. Lieben Folge leistend — dieser Aufgabe, und befasste mich weiterhin mit dem Zersetzungsproducte des erhaltenen Propionaldehyd-Ammoniaks.

Das erforderliche Propionaldehyd stellte ich in der von Lieben und Zeisel[1] angegebenen Weise dar; ich erzielte eine Ausbeute von 60 bis 65%.

Aldehyd-Ammoniak.

Als Lösungsmittel für das Aldehyd empfiehlt sich am besten Petroleumäther, und zwar die Fractionen bis 100° C. Operirt man aber bei gewöhnlicher Temperatur, so bekommt man keinen mit oben erwähnten Verbindungen vergleichbaren Körper; es ist daher nöthig, das in Petroleumäther gelöste Aldehyd — ich nahm gleiche Volume von beiden — mit einer Kältemischung zu umgeben.

Ein Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniak fällt dann einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Petroleumäther schwerer löslich ist als in Äther und Alkohol.

Entfernt man nun die Kältemischung, so zerfliessen die weissen Flecken und bilden eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit; die untere Schicht ist Wasser und enthält beträchtliche Mengen aus der oberen gelöst; diese besteht aus einem öligen, anfangs fast farblosen und dünnflüssigen Körper von basischer Reaction.

Dieses basische Öl oder „Rohproduct“, wie ich es im Folgenden immer nennen will, entsteht direct, wenn Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur durch das Aldehyd streicht.

---

[1] Monatshefte IV. 14.

Die Analyse des entstandenen festen Aldehydammoniaks war wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur schwer zu bewerkstelligen, und musste ich mich auf die Bestimmung des Ammoniakgehaltes beschränken, welche in der folgenden Weise durchgeführt wurde: In einer tubulirten Glasglocke befand sich, von Kältemischung umgeben, das unten ausgezogene und mit dem Ende durch den Tubus der Glocke herausragende cylindrische Gefäss mit der Lösung des Aldehydes. Das herausragende Rohr war mit einem Glashahn versehen.

Durch ein Zuleitungsrohr wurde nun getrocknetes Ammoniak in die Flüssigkeit eingeführt. Nach zweistündiger Einwirkung liess ich unverändertes Aldehyd und das Lösungsmittel durch den Glashahn abfliessen, saugte dann stark gekühlte Luft nach, und brachte eine gewogene Menge titrirter Schwefelsäure zu dem entstandenen Producte.

Die Gewichtszunahme des cylindrischen Gefässes gegenüber dem leeren Gefässe, weniger der zugefügten Schwefelsäure, bezeichnete — allerdings in nicht sehr genauer Weise — die Menge des vorhandenen, nun durch Schwefelsäure zersetzten Aldehydammoniaks.

Ich bekam 1·67 Grm. aus 5 Grm. Aldehyd.

Die Reactionsflüssigkeit wurde nun theilweise mit Ammoniak zurücktitrirt, theilweise mit Platinchlorid gefällt.

Die durch Schwefelsäure gebundene Ammoniak-Menge betrug:

durch Titriren bestimmt . . . . . 0·41303 Grm. NH_3

durch Darstellung von Platinsalmiak bestimmt

0·4153 Grm. NH_3.

Diese Mengen entsprechen 24·7%, beziehungsweise 24·8% Ammoniak in der erhaltenen Verbindung.

Für die Formel $CH_3 . CH_2 . CH\langle^{OH}_{NH_2}$, eine dem gewöhnlichen Aldehydammoniak entsprechende Structur, berechnen sich 22·66% Ammoniak. Es dürfte somit die Annahme dieser Formel für das Propionaldehyd-Ammoniak gerechtfertigt sein. Der Versuchsfehler von 2% ist bei der Art der Bestimmung leicht zu verstehen;

für jede andere Formel würde der Ammoniakgehalt von der obigen Zahl viel bedeutender abweichen.

Propionaldehyd-Ammoniak zeigt also bei gewöhnlicher Temperatur ein anderes Verhalten als die übrigen entsprechenden Verbindungen, doch ist es auch ein weisser, anscheinend krystallinischer Körper, dessen Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O.NH_3$ übereinstimmt.

Zersetzungsproducte von $C_3H_6O.NH_3$.

Wie bereits erwähnt, zerfliesst es, sobald die Kältemischung entfernt wird; das hierbei sich abscheidende Öl ist ziemlich löslich in Wasser, schwach gelb gefärbt und besitzt einen höchst widerlichen Geruch; es wird beim Stehen dickflüssiger, färbt sich dunkel und gibt längere Zeit Ammoniak ab.

Es ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht destillirbar, auch nicht im Vacuum, und wird durch Säuren energisch zerlegt unter Entwickelung von weissen Dämpfen und deutlichem Geruche nach Propionaldehyd und dessen von Lieben und Zeisel[1] dargestellten Condensationsproducte $C_6H_{10}O$.

Die Elementaranalyse ergab 60·5% C. und 11·4% H. Der Stickstoffgehalt beträgt 17%.

Diese Zahlen haben keinen erheblichen Werth, da sich das Product beim Stehen fortwährend verändert und seinem ganzen weiteren Verhalten nach ein Gemenge mehrerer Körper sein dürfte. Doch zeigen der bedeutend höhere Kohlenstoff- und geringere Wasserstoff-Gehalt gegenüber dem festen Aldehydammoniak, dass nicht nur Wasser, sondern auch Ammoniak aus letzterem austreten, um das ölige Product zu bilden, und dass eine Condensation zu complicirteren Molekeln stattfindet.

Es ist mir nicht gelungen, brauchbare Salze von diesem Körper darzustellen, welche zu einer Trennung der Bestandtheile hätten führen können.

Bleibt des Rohproduct etwa eine Woche sich selbst überlassen an der Luft stehen, so bilden sich sehr langsam schöne farblose tafelförmige Krystalle.

---

[1] Monatshefte IV. 16.

Diese konnten entweder schon in dem Rohproducte enthalten sein und durch Verdunstung desselben zur Ausscheidung gelangen, oder sie konnten unter dem Einflusse der athmosphärischen Luft entstehen und zwar vielleicht durch Vermittlung des Sauerstoffs oder der in der Luft enthaltenen Kohlensäure.

Gegen die erste Annahme spricht von vornherein der Umstand, dass das Öl auch beim langen Stehen nur sehr wenig verdunstet. Durch Oxydation entstehen die Krystalle ebenfalls nicht, wovon ich mich dadurch überzeugte, dass ich das Rohproduct längere Zeit mit blossem Sauerstoffe in Berührung liess; es zeigte sich keine Spur von Krystallisation.

Die letzte Vermuthung jedoch, dass die Kohlensäure das wirksame Agens sei, fand durch Versuche eine entschiedene Bestätigung.

Bringt man das Rohproduct in eine mit Kohlensäure gefüllte Glasglocke, oder lässt man einen Kohlensäurestrom durch dasselbe streichen, so scheiden sich bald so viele kleine Kryställchen aus, dass die Masse breiig wird; krystallisirt man sie aus Äther um, in welchem sie sehr leicht löslich sind, so erweisen sie sich als identisch mit den spontan entstandenen Krystallen.

Um ganz sicher sein zu können, dass die Kohlensäure wirklich wesentlich ist beim Entstehen dieses merkwürdigen Körpers, führte ich durch des Rohproduct einen Luftstrom, welcher von Kohlensäure befreit war; aber es war keine Spur einer Veränderung zu bemerken, bevor nicht Kohlensäure hinzutrat; in diesem Falle trat auch die Krystallisation wieder ein.

Folgendes Verfahren diente mir nun dazu, grössere Mengen zu erhalten.

Das Rohproduct, wie es bei gewöhnlicher Temperatur aus Aldehyd und Ammoniak entsteht, wird zunächst von mechanisch beigemengtem Ammoniak durch einen mehrere Stunden wirkenden starken Luftstrom und sodann von der Wasserschicht befreit; zur gänzlichen Reinigung von Ammoniak liess ich es 2—3 Tage über Schwefelsäure stehen, löste dann in Alkohol und behandelte die Lösung einen halben Tag mit Kohlensäure. Lässt man nun den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so scheiden sich nach und nach die Krystalle aus; viel schneller geschieht dies, wenn man einige fertige Exemplare einsät. Aus dem ent-

standenen dicken Brei wird die Mutterlauge abgesaugt, und die zwischen Papier abgepressten Krystalle werden aus Äther mehrmals umkrystallisirt. Aus 100 Grm. Aldehyd kann man, bei richtiger Beobachtung der Umstände, 30 Grm. dieses Körpers bekommen.

Sorgt man nicht für eine sehr sorgfältige Befreiung des Rohproductes von mechanisch beigemengtem Ammoniak, so erhält man beim Hinzubringen der Kohlensäure einen amorphen weissen Niederschlag, der in Äther unlöslich, in Wasser aber löslich ist, sich nicht unzersetzt aufbewahren lässt und bei verschiedenen Darstellungen ganz verschiedene Analysen-Resultate gab. Der Kohlenstoffgehalt in der Höhe von 40—50% entfernt sich weit von dem, welchen die Ammoniumcarbonate und das carbaminsaure Ammonium besitzen. Jedoch ist sehr wahrscheinlich, dass Ammoniumcarbonat in diesem Niederschlage enthalten ist, da er die Reactionen von Kohlensäure und Ammoniak in deutlichster Weise zeigt.

Die Krystalle sind öfter einen Centimeter lang und breit, wasserhell, farblos und sehr weich.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, eine Messung derselben vorzunehmen; er hat mir folgendes Resultat mitgetheilt:

Krystalsystem asymmetrisch

Elemente $a : b : c = 1 : 1 \cdot 1848 : 0 \cdot 8015$

$bc = 94° 58'$

$ca = 72° 25'$

$ac = 101° 58'$

Beobachtete Flächen:

110, 010, 001, 011, 101.

Vorherrschende Flächen: 100; auch sind einige Krystalle verlängert nach der Axe *c*.

Theilbarkeit: Faserig nach 010.

Die Krystalle sind in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, besonders leicht in Äther, unlöslich aber in Wasser.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 74° C.; er wird durch kleine Beimengungen der Mutterlauge nicht beeinflusst.

Die Elementaranalyse führte zur Annahme der empirischen Formel $C_{15}H_{29}N_3$.

I. 0·1315 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1354 Grm. Wasser und 0·345 Grm. Kohlensäure.

II. 0·2032 Grm. Substanz gaben 0·2098 Grm. Wasser und 0·533 Grm. Kohlensäure.

III. 0·2268 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·03904 Grm. Stickstoff.

IV. 0·4007 Grm. Substanz gaben 0·06827 Grm. Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{29}N_3$
Kohlenstoff	71·55,	71·53	—	—	71·71
Wasserstoff	11·44,	11·47	—	—	11·55
Stickstoff	—	—	17·21,	17·03	16·73
					99·99%

Dieser Körper ist demnach sauerstofffrei und lässt durch seine empirische Formel nicht errathen, in welcher Weise die Kohlensäure bei seiner Entstehung thätig ist.

Auch die Mutterlauge enthält keine Kohlensäure.

Der krystallisirte Körper $C_{15}H_{29}N_3$ ist sehr leicht zersetzlich; über den Schmelzpunkt erhitzt, zeigt er bald Zerlegungserscheinungen, so dass eine Bestimmung der Dampfdichte nicht ausführbar ist. Sehr heftig geht die Zersetzung vor sich, sobald man Mineralsäuren einwirken lässt; es treten in diesem Falle Aldehyd und dessen Condensationsproduct auf. Selbst beim Digeriren mit warmem Wasser bemerkt man schwachen Aldehydgeruch.

Ein Platinsalz oder andere Salze darzustellen ist daher nicht möglich.

Die Unbeständigkeit der Krystalle und die complicirten Zersetzungserscheinungen erschwerten in hohem Grade alle Versuche, welche auf die Ergründung der Constitutionsformel gerichtet waren.

Ich versuchte einige Aufklärungen durch eine sorgfältig ausgeführte Zerlegung mittelst Säure zu erlangen. Ich wurde dazu durch die Beobachtung veranlasst, dass verdünnte Säuren aus $C_{15}H_{29}N_3$ Propionaldehyd und Methyäthylacrolein[1] ($C_6H_{10}O$) ausscheiden.

[1] Monatshefte IV. 10.

Es wurden 13 Grm. der Substanz mit ziemlich viel Wasser in einen Kochkolben gebracht, ferner wurde eine bestimmte Menge titrirter Schwefelsäure zugefügt und zum Kochen erhitzt. Die Krystalle lösten sich auf und entwickelten bedeutende Mengen C_3H_6O und $C_6H_{10}O$, welche mit den Wasserdämpfen überdestillirten. Das Destillat war neutral; es wurde mit Äther ausgeschüttelt und die mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete Lösung destillirt. Die Scheidung des Aldehydes von seinem Condensationsproducte geschieht durch fractionirte Destillation sehr leicht, da letzteres erst bei 137° C. siedet.

Ich erhielt so 5 Grm. C_3H_6O und 2·5 Grm. $C_6H_{10}O$, dem Molekulargewichte nach also $3^1/_2$ mal so viel C_3H_6O als $C_6H_{10}O$. Da aber jedenfalls beim Aldehyd der grösste Versuchsfehler zu suchen ist, obwohl mit Eis gekühlt wurde, so würde sich in Wirklichkeit das Verhältniss etwas anders gestalten.

Mit dem im Destillirkolben befindlichen sauren Rückstande machte ich zur Untersuchung der basischen Zersetzungsproducte folgende drei Bestimmungen.

1. Versuch. Ein Theil des auf 500 Ccm. verdünnten Rückstandes wurde mit Ammoniak-Flüssigkeit von bestimmtem Gehalte bis zur Neutralisation versetzt; es ergab sich, dass 2·43 Grm. aus dem fraglichen Körper stammender Stickstoff an Schwefelsäure gebunden waren. Für die empirische Formel $C_{15}H_{29}N_3$ berechnen sich 2·3 Grm. Stickstoff; da das Ende der Reaction beim Titriren nicht deutlich zu erkennen war, so ist diese Differenz leicht erklärt.

2. Versuch. Ein anderer Theil des Rückstandes wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht; es fiel hierbei ein basisches Öl aus, das sich schon durch den Geruch als das im Weiteren zu beschreibende Parvolin erwies. Derselbe Geruch war auch beim Titriren (während des ersten Versuches) aufgetreten.

Ich destillirte nun die ausgeschiedenen basischen Bestandtheile in vorgelegte Salzsäure, dampfte die saure Lösung ein und fällte mit Platinchlorid. Die Fällung hatte ganz das Aussehen von Platinsalmiak; 5·4029 Grm. dieses Salzes gaben 2·357 Grm. Platin, das sind 43·6%, während reiner Platinsalmiak 43·79% enthält.

Das Filtrat wurde zur Trockniss gebracht und mittelst absoluten Alkohols vom überflüssigen Platinchlorid befreit. Der Rückstand war roth und hatte ganz das Aussehen des Parvolin-Platindoppelsalzes. 1·0556 Grm. lieferten beim Glühen 0·349 Grm. Platin, das sind 30·2%, während reines Parvolinsalz 28·5% Platin enthält gemäss der Formel $(C_9H_{13}N.HCt)_2Pt.Cl_4$. Die Ursache dieser Ungenauigkeit liegt wohl in einer kleinen Beimengung von Platinsalmiak, welcher in Lösung gegangen war.

Eine Bestätigung, dass die vorliegende Base identisch mit dem Parvolin ist, lieferte der 3. Versuch, bei welchem aus dem obigen Rückstande freies Parvolin dargestelt wurde, das den richtigen Siedepunct von 195° C. hatte.

Beim Destilliren des Parvolins blieb ein dunkler harziger Rückstand, wie auch neutrale Nebenproducte in geringer Menge bei der Zersetzung mit Säure entstanden waren.

In folgenden Zahlen drückt sich das thatsächliche Resultat des ganzen Versuches aus. Ich erhielt aus 13·8 Grm. Substanz:

5·3 Grm. Propionaldehyd,

2·5 Grm. Methyläthylacrolein,

ferner an basischen Producten:

2·7 Grm. Parvolin ($C_9H_{13}N$),

2·06 Grm. Ammoniak durch Darstellung von Platinsalmiak bestimmt,

oder zusammen 2·4 Grm Stickstoff.

Da diese Bestimmungen einer Reihe bedeutender Versuchsfehler — besonders das öftere Destilliren — ausgesetzt waren, so musste man einen ziemlich grossen Abgang in der Gesammtmenge der zu erhaltenden Zersetzungsproducte voraussehen.

Annähernd liessen sich das Ergebniss durch die Formelgleichung ausdrücken, wie folgt:

$$2C_{15}H_{29}N_3 + 6H_2O = C_6H_{10}O + 5C_3H_6O + H_2{}^1 + C_9H_{13}N + 5NH_3$$

Dann müssten aber erhalten werden:

2·69 Grm. $C_6H_{10}O$ und 3·71 Grm. $C_9H_{13}N$

7·97 Grm. C_3H_6O und 2·2 Grm. NH_3

2·3 Grm. N.

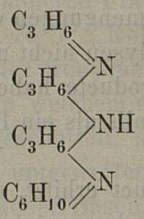
---

[1] In welcher Weise die zwei Wasserstoffatome austreten können, wird später besprochen werden, vielleicht reduciren sie $C_6H_{10}O$ zu Hexylalkohol.

Aus den erhaltenen Zersetzungsproducten ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Folgerung, dass in dem krystallisirten Körper $C_{15}H_{29}N_3$ eine oder mehrere Molekeln $C_6H_{10}O$ beziehungsweise C_3H_6O vorgebildet seien und zwar in Form der zweiwerthigen Reste $C_3H_6<$ und $C_6H_{10}<$, welche mittelst Stickstoffatomen oder Imidgruppen verkettet sind.

Dass nicht $C_6H_{10}O$ unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Aldehyd oder umgekehrt dieses in $C_6H_{10}O$ verwandelt wird, ergaben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zwei entsprechend angestellte Versuche. Weder $C_6H_{10}O$ noch C_3H_6O wurden irgendwie verändert, als sie mit derselben Schwefelsäure, welche bei obigem Versuche gedient hatte, in einem geschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt wurden.

Gestützt auf ähnliche Beobachtung, welche Lipp[1] beim Isobutyraldehydammoniak gemacht hat, möchte ich die Vermuthung aussprechen, dass dem Körper $C_{15}H_{29}N_3$ möglicherweise die Constitution eines Hydramides zukommen könnte, etwa in dieser Form:



Die Bildung des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ aus Aldehydammoniak ist leicht denkbar nach der Gleichung

$$2C_3H_6O \cdot NH_3 = C_6H_{10}O + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Kohlensäure könnte bei diesem Entstehungsprocesse so wirken, dass sie den Aldehydammoniakmolekeln durch Entziehung von Ammoniak Gelegenheit gibt sich zu vereinigen; das in geringer Menge entstandene Ammoniumcarbonat zersetzt sich wieder, so dass man in der Mutterlauge keine Kohlensäure findet.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass in dem Rohproducte ziemlich viel Aldehydammoniak noch unzersetzt aufgelöst ist, was

---

[1] Berliner Berichte 14, 1746; „Über ein Hydromid der Fettreihe".

nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich ist; der flüssige Theil des Rohproductes würde natürlich an der ganzen Reaction nicht betheiligt sein.

Der Versuch durch ein Bromadditionsproduct Aufschlüsse zu erlangen, scheiterte an der grossen Unbeständigkeit der erhaltenen Verbindung.

Die Molekulargrösse und Constitution von $C_{15}H_{29}N_3$ konnte ich also nicht ermitteln, ebenso wie die Rolle noch unaufgeklärt ist, welche die Kohlensäure bei seiner Entstehung spielt. Jedenfalls dürfte die Molekel ziemlich complicirt sein, und kommt ihr vielleicht noch ein grösseres Gewicht zu.

Darstellung des Parvolins.

Bekanntlich haben Bayer und Ador[1] durch Erhitzen von Acroleinammoniak und Aldehydammoniak Picolin, beziehungsweise Collidin erhalten. Die Eigenschaften dieser künstlich dargestellten Basen stimmen mit denen überein, welche Picolin und Collidin aus Knochenöl aufweisen. Die Siedepuncte differirten allerdings ziemlich bedeutend und zwar höchst wahrscheinlich nur wegen geringer Beimengungen von homologen Basen, welche die Ergebnisse der Analysen nicht merkbar beeinflussten.

Aus meinem Rohproducte habe ich einen basischen Körper erhalten, welcher ebenfalls als ein Homologes vom Pyridin angesprochen werden kann.

Wird das Rohproduct erhitzt, so tritt Zersetzung ein; unter reichlicher Wasser- und Ammoniak-Abspaltung wird die Flüssigkeit dunkel braunroth. Um die hierbei stattfindenden Reactionen ganz zu Ende zu führen, erhitzte ich das Rohproduct in zugeschmolzenen Glasröhren unter wiederholtem Öffnen derselben durch mehrere Tage auf 230 C.

Der Röhreninhalt wurde nun mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine obenauf schwimmende ölige Flüssigkeit als in Säure unlöslich abschied. Ich destillirte dieselbe mit Wasserdämpfen ab, fällte den sauren Rückstand mit Kalilauge und destillirte abermals mit Wasserdämpfen. Zur besseren Reinigung wiederholte ich die Lösung, Fällung und Destillation, und hatte nun zwei Partien, eine neutrale und eine basische.

[1] Liebig's Annalen, Bd. 155, Seite 281.

Beim Destilliren mit Wasserdämpfen blieb in bedeutender Menge ein fast schwarz gefärbtes Harz zurück, welches zum grössten Theile basisch war, aber zu einer weiteren Untersuchung nicht geeignet erschien.

Das neutrale Product wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunct steigt von 120° bis 200° C. Während der von 120° bis 160° siedende Theil einen angenehmen Geruch besitzt und farblos bleibt, riecht der höher siedende intensiv aromatisch, terpentinölähnlich, und färbt sich bald roth. Die niedrige Fraction wurde zur Entfernung eventuell vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulphit geschüttelt, mit Ätzkalk und Ätznatron am Rückflusskühler erhitzt und dann über Natrium destillirt. Der Siedepunct war aber immer noch nicht constant, sondern stieg von 130° bis 160°. Die Menge war zu gering, um für weitere Versuche hinzureichen; der Geruch des mehrmals destillirten Productes erinnerte sehr deutlich an den des Hexylalkohols, welcher durch Reduction aus $C_6H_{10}O$ erhalten wird.

Eine Verbrennung der höheren Fraction ergab einen Gehalt von 11·8% Wasserstoff und 75·7% Kohlenstoff.

Das basische Product der trockenen Destillation wurde aus dem wässerigen Destillate, in welchem eine beträchtliche Menge gelöst war, mit Äther ausgeschüttelt, mit Kali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man bemerkt bald die Gegenwart zweier verschiedener Basen. Die eine destillirt von 150° bis 180° C., die andere von 180° bis 220° C. Die beiden Hauptfractionen unterscheiden sich einigermassen durch den Geruch.

Um die beiden Basen vollständig zu reinigen, stellte ich die Platindoppelsalze derselben dar.

Das Salz der höher siedenden Base krystallisirt in schönen, rosettenförmig gruppirten spitzigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates. In ganz reinem Zustande zeigen sie blau grünen Flächenschimmer. Sie sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, viel weniger in kaltem und in Alkohol.

Durch fortlaufende Fällungen, wobei das Lösungsmitte immer mehr eingeengt wurde, bekam ich eine Reihe von 10 Fractionen, welche so oft unkrystallisirt wurden, bis sie den

gleichen Platingehalt zeigten. Die letzten Fractionen bereiteten aber Schwierigkeiten, insoferne sie beim Lösen in heissem Wasser immer wieder kleine Mengen eines schmutzigschwefelgelben amorphen in Wasser und Salzsäure so gut wie unlöslichen Platinsalzes abschieden.

Dasselbe haben schon Anderson und Bayer beim Picolin und Pyridin beobachtet. Die Ursache dieser Bildung eines Platinosalzes, wie es Anderson nannte, kann in der Gegenwart reducirender Substanzen gelegen sein.

Dieses schwefelgelbe Platinsalz enthält 31·27% Platin, während für ein dem Picolinplatinosalz entsprechendes Platinosalz des Parvolins 32·01% berechnet sind.

Von den acht im Platingehalt übereinstimmenden Fractionen sah die fünfte, bei 188° C. (uncorr.) schmelzende, am schönsten aus. Ich verwandle sie zur Elementaranalyse.

Krystallwasser enthält des Salz nicht.

I. 0·2277 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0·065 Grm Platin.

II. 0·2732 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0·345 Grm. Chlorsilber.

III. 0·3809 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·444 Grm. Kohlensäure und 0·1495 Grm. Wasser.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$
Platin	28·54	—	—	28·57
Chlor	—	31·4	—	31·16
Kohlenstoff	—	—	31·78	31·81
Wasserstoff	—	—	4·35	4·15.

Die gefundenen Procentzahlen stehen also in guter Übereinstimmung mit jenen, welche die Formel

$$(C_9H_{13}N\cdot HCl)_2.PtCl_4$$

beansprucht. Die freie Base hätte demnach die Formel $C_9H_{13}N$, welche dem Parvolin zukommt.

Die einzelnen Fractionen des Platinsalzes wurden nun vereinigt, in Wasser mit etwas Salzsäure gelöst und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Lösung der Chlorwasserstoffverbindung der Base durch einen Strom von Kohlensäure von gelösten Schwefelwasserstoff befreit und eingedampft, lieferte weisse nadelförmige Krystalle, welche aber an der Luft zerfliessen und daher zu einer Analyse nicht recht geeignet sind. Das daraus mittelst Ätzkali ausgeschiedene Öl destillirte nun innerhalb fünf Graden.

Der corrigirte Siedepunct ist 198—200° C. bei 745·5 Mm. Barometerstand.

Die sorgfältig mittelst frisch geschmolzenem Ätzkali getrocknete freie Base unterwarf ich nun der Elementaranalyse:

I.[1] 0·2082 Grm. Substanz lieferten 0·609 Grm. Kohlensäure und 0·1816 Grm. Wasser.

II. 0·2844 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·03036 Grm. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	für $C_9H_{13}N$
Kohlenstoff	79·73	—	80·0
Wasserstoff	9·69	—	9·62
Stickstoff	—	10·67	10·37
			99·99%

Es führt also auch die Analyse der freien Base zu derselben Formel.

Die Dampfdichte bestimmte ich nach der Luftverdrängungsmethode von Victor Meyer.

0·1061 Grm. Substanz gaben 21·6 Ccm. verdrängter Luft bei 25° C. und 744 Mm. Barometerstand. Daher ist D = 4·49 bezogen auf Luft als Einheit. Die Formel $C_9H_{13}N$ verlangt D = 4·66

Das Parvolin ist eine dünnflüssige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und beim Stehen farblos bleibt, wenn sie aus dem Platinsalz ausgeschieden wurde; sonst wird sie bald bräunlich gelb. Es besitzt einen sehr intensiven aromatischen Geruch, welcher dem der anderen Pyridin-

[1] Die Base ist ausserordentlich schwer verbrennlich; es ist stundenlanges Glühen im Sauerstoffstrome nöthig, um die sich reichlich abscheidende Kohle zu verbrennen.

basen sehr ähnlich ist und schmeckt äusserst bitter. Es ist in Wasser nicht unerheblich löslich, leicht in Alkohol und Äther. Mit Salzsäure entwickelt es weisse Nebel und färbt Fichtenholz gelb.

Mit Pikrinsäure gibt Parvolin einen in schönen gelben Blättchen von der Farbe der Pikrinsäure krystallisirenden Körper, welcher in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr die der freien Pikrinsäure. Die entstandene Verbindung enthält je eine Molekel Parvolin und Pikrinsäure. Ihr Schmelzpunct liegt bei 149° C. (uncorr.).

Mit Tanninlösung gibt Parvolin einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Alkohol leicht löslich ist. Mit Phosporwolframsäure fällt es einen schwach bläuchlichweissen Körper, der sich bei Zusatz von Salzsäure vermehrt und in Alkohol unlöslich ist. Kaliumquecksilberjodid gibt eine gelblichweise Fällung, leicht löslich in Alkohol und Salzsäure.

Jodjodkaliumlösung fällt einen braunen flockigen Niederschlag, der von Schwefelkohlenstoff unter Violettfärbung aufgenommen wird. Kaliumwismuthjodid verursacht ebenfalls einen flockigen dunkelbraunen Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist und durch Alkohol gelb gefärbt wird. Die vorstehenden Reactionen wurden mit einer wässerigen Lösung des Parvolins ausgeführt.

Seine Salzsäureverbindung gibt ein Golddoppelsalz, das in gelben Nadeln krystallisirt, aber an der Luft zerfliesst.

Die Eigenschaften des von mir erhaltenen Parvolins stimmen mit denen überein, welche Parvolin aus bituminösen Schiefer aufweist, soweit sie eben bekannt sind. Der Siedepunct jedoch wurde bis jetzt bei 188° C. angegeben, während ich fand, dass Parvolin bei 198—200° C. siedet. Allein dies ist nicht entscheidend, da bekanntermassen die Siedepuncte der Pyridinbasen durch kleine Beimengungen ihrer Homologen ausserordentlich stark alterirt werden. Das natürliche nur durch Destillation isolirte Parvolin hat solche Beimengungen jedenfalls enthalten, während das künstliche Parvolin durch Darstellung des Platindoppelsalzes gereinigt wurde, der von mir beobachtete Siedepunct dürfte also eher der richtige sein.

Ich gehe nun zu der nieder siedenden Base über, welche bei der trockenen Destillation meines Rohproductes neben Parvolin

erhalten wurde. Sie destillirt nach der Reinigung mit Salzsäure zwischen 150° und 180° C.; an meisten geht bei 160° über. Sie riecht anders als Parvolin, erinnert aber ebenfalls gleich an Pyridinbasen.

Sie entsteht nur in geringer Menge, wesshalb das Platinsalz nicht ganz gut zu reinigen war; es bildete sich überdies auch hier wieder ein schwefelgelbes amorphes Salz, wahrscheinlich eine Platinoverbindung. Das Platindoppelsalz ist licht gelbbraun, krystallisirt undeutlich und wird leicht harzig.

0·2128 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen und Glühen 0·007 Grm. Wasser und 0·0678 Grm. Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4+H_2O$.
Wasser	3·28	2·95
Platin	31·86	31·85

Wie man sieht, stimmen diese gefundenen Procentzahlen gut mit denen überein, welche das Picolin-Platindoppelsalz mit einer Molekel Krystallwasser fordert.

Die erhaltenen Mengen des reinen Salzes waren nicht hinreichend um weitere Bestimmungen zu machen. Dass Picolin neben Parvolin entstanden sei, ist übrigens gar nicht unwahrscheinlich.

Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, der viel intensiver ist als beim Parvolin, und von brennend bitterem Geschmacke; sie löst sich leicht in Wasser Alkohol, und Äther, reagirt alkalisch und bildet mit Salzsäure weisse Nebel wie das Parvolin. Der Siedepunct des Picolins wird bei 135° C. angegeben. Die hier sich ergebende Differenz von circa 25° C. ist zwar bedeutend, beweist aber doch nicht mit Sicherheit, dass der vorliegende Körper kein Picolin ist.

Dieselben Basen, welche das Rohproduct beim Erhitzen liefert, entstehen, wenn man die Mutterlauge des krystallisirten Körpers $C_{15}H_{29}N_3$ und anderseits diesen selbst in zugeschmolzenen Röhren über 200° erhitzt. Im letzteren Falle ist die Ausbeute eine viel bessere, indem etwa 50% Parvolin gebildet werden. Viel weniger entsteht davon, wenn $C_{15}H_{29}N_3$ mit Säuren auf 100° C. erhitzt wird.

In welcher Weise Parvolin aus Propionaldehydammoniak gebildet wird, ist nicht ganz leicht zu verstehen. Die einfache Formelgleichung

$$3C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{15}N + 3H_2O$$

entspricht der Wirklichkeit schon desshalb nicht, weil die Base dann 15 Atome Wasserstoff enthalten müsste und ein Dihydroparvolin wäre, wogegen aber entschieden die Resultate der Analysen sprechen. Für ein solches Dihydroproduct berechnen sich nämlich folgende Procentzahlen:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
78·83%	10·94%	10·21%

für $C_9H_{13}N$ aber berechnen sich

C = 80	H = 9·62	N = 10·37

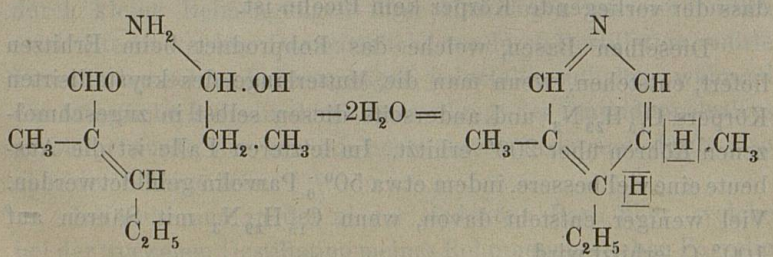
gefunden wurden bei der Elementaranalyse

C = 79·73	H = 9·69	N = 10·67

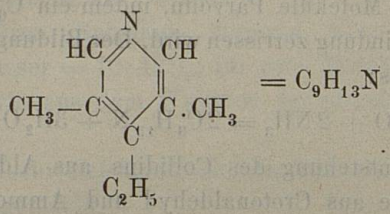
Man könnte sich den Bildungsprocess des Parvolins etwa so vorstellen:

Aus einer Molekel $C_6H_{10}O$, dessen Bildung aus Propionaldehydammoniak leicht zu begreifen ist, und aus einer Molekel $C_3H_6O.NH_3$, beziehungsweise aus drei Molekeln Aldehydammoniak entsteht das Parvolindihydrür, welches sogleich unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen Parvolin bildet. Dieser Wasserstoff kann gleichzeitig vorhandenes $C_6H_{10}O$ zu Hexylalkohol reduciren. Thatsächlich ist ja ein entsprechend riechendes neutrales Product in dem Röhreninhalte gefunden worden.

Ich will das Gesagte durch die beigegebenen Structurformeln versinnlichen:



Aus dem Dihydrür entsteht dann unter Austritt der beiden eingeklammerten Atome des Parvolin:



$= C_9H_{13}N$

Nach dieser Formulirung enthielte das Parvolin drei Seitenketten, eine Äthyl- und zwei Methylgruppen.

Ich brachte nun in ein Glasrohr $C_6H_{10}O$, C_3H_6O und alkoholisches Ammoniak in molekularen Mengen nach der Gleichung

$$C_6H_{10}O + C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{13}N + 2H_2O + H_2,$$

und erhitzte über 200° C. Es konnte ja sein, dass man so eine bessere Ausbeute an Parvolin bekäme als nach dem alten Verfahren. Diese Hoffnung gieng aber nicht in Erfüllung. Die Producte blieben ganz dieselben.

Es war auch interessant, zu erfahren, ob durch Einwirkung von Ammoniak auf $C_6H_{10}O$ allein und darauffolgendes Erhitzen Parvolin erhalten werden kann.

$C_6H_{10}O$ stellte ich dar nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel, indem ich Propionaldehyd mit dem gleichen Volum einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron in einem Glasrohre durch 48 Stunden auf 100° C. erhitzte.

Um nicht mit alkoholischem Ammoniak erhitzen zu müssen, liess ich zunächst gasförmiges Ammoniak durch $C_6H_{10}O$ streichen. Es fällt da ein weisser Niederschlag aus, der aber bald unter Wasserabspaltung verschwindet. Es bleibt eine braunrothe Flüssigkeit, welche noch dunkler wird, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks am Rückflusskühler fortsetzt. Das Product wurde in einem geschlossenen Rohre durch zwei Tage auf 150° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wies dieselben Producte auf, welche man bei der trockenen Destillation des Rohproductes erhält. Er wurde mittelst Salzsäure in einen neutralen und einen basischen Theil getrennt und der letztere mit Wasserdämpfen destillirt. Die Ausbeute an Parvolin war nicht schlecht; von der niederen Base ist wieder nur sehr wenig entstanden.

Die Bildung des Parvolins aus $C_6H_{10}O$ und Ammoniak lässt sich ähnlich vorstellen wie oben. Aus drei Molekülen $C_6H_{10}O$ entstehen zwei Moleküle Parvolin, indem ein $C_6H_{10}O$ an Stelle der doppelten Bindung zerrissen wird. Der Bildungsprocess drückt sich dann so aus:

$$3C_6H_{10}O + 2NH_3 = 2C_9H_{13}N + 3H_2O + 2H_2,$$

während die Entstehung des Collidins aus Aldehydammoniak, beziehungsweise aus Crotonaldehyd und Ammoniak folgender Gleichung entspricht:

$$2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{11}N + 2H_2O.$$

Weitere Aufschlüsse über die Constitution und folglich auch über die Bildungsweise des Parvolins versprach die Oxydation zu geben.

Oxydation des Parvolins.

Nach einem mit kleiner Menge ausgeführten Versuche wurden 12 Grm. Parvolin von dem Siedepuncte 190—200° C. in Wasser vertheilt, so dass es eine Emulsion darstellte und am Rückflusskühler unterhalb der Kochtemperatur nach und nach mit einer vierprocentigen Chamäleonlösung versetzt. Ich nahm so viel Kaliumpermanganat, als zur Bildung einer Pyridintricarbonsäure nöthig ist. Die Oxydation dauerte unter diesen Umständen etwa fünf Tage. Der Geruch der Reactionsflüssigkeit veränderte sich bald und unterschied sich später ziemlich stark von dem des Parvolins. Nach dem Abfiltriren und gehörigen Auswaschen des Braunsteins wurde die Lösung eingedampft und dann genau mit Schwefelsäure neutralisirt. Cadmiumsulphat bringt dann einen krystallinischen weissen Niederschlag hervor, der sich mit Wasser sehr gut auswaschen lässt und in verdünnter Salzsäure löslich ist. Man erhält ihn aber nur in genau neutralisirter Lösung; gar nicht entsteht er, wenn man mit Essigsäure neutralisirt. Es ist zweckmässig, in warmer Lösung zu fällen und mit dem Niederschlage eine Zeit lang zu kochen. Ich erhielt 15 Grm Cadmiumsalz.

Es enthält vier Molekule Krystallwasser, wovon zwei beim langen Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 140° C.

die beiden andern aber erst nach längerem Erhitzen weit über 200° C. entweichen; es beginnt bei dieser Temperatur auch schon die weitere Zersetzung des Salzes.

2·1787 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0·227 Grm. Wasser = 10·42%, für zwei Moleküle Wasser berechnen sich, wie aus dem Weiteren hervorgehen wird, 10·32 Procente.

Mit diesem schwefelsäuretrockenen Salze wurden analytische Bestimmungen gemacht.

I. 0·303 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen und Glühen 0·0265 Grm. Wasser und 0·123 Grm. CdO.

II. 0·5325 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·0832 Grm. Wasser und 0·5192 Grm. Kohlensäure.

III. 0·402 Grm. Substanz lieferten 0·075 Grm. Wasser und 0·395 Grm. Kohlensäure.

IV. 0·490 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02195 Grm. Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_3.NO_4.Cd+2H_2O$.
Wasser	8·75	—	—	—	8·64
Cadmium	35·5	—	—	—	35·7
Kohlenstoff	—	26·57,	26·79	—	26·87
Wasserstoff	—	1·73,	2·08	—	2·23
Stickstoff	—	—	—	4·48.....	4·47.

Dieses Resultat zeigt, dass die erhaltene Säure nicht eine Tricarbonsäure, sondern eine Dicarbonsäure des Pyridins ist.

Um die Säure selbst zu bekommen, löste ich das Cadmiumsalz in ganz verdünnter Salzsäure und zerlegte es mit Schwefelwasserstoff. Das ausgeschiedene Cadmiumsulphid hält die Säure ziemlich hartnäckig zurück und muss mehrmals mit Wasser ausgekocht werden. Beim Eindampfen des Filtrates und der Waschwässer erhielt ich die Salzsäureverbindung der Säure, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Durch öfteres Eindampfen zur Trockniss bekam ich nach und nach die freie Säure.

Sie musste oftmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, bis die mittleren Fractionen rein weiss wurden; die

anderen färbten sich nach kurzer Zeit bräunlich oder fielen schon so aus der Lösung. Die reinste Fraction verwendete ich zur Elementaranalyse.

I. 0·316 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1057 Grm. Wasser und 0·5847 Grm. Kohlensäure.

II. 0·357 Grm. Substanz gaben 0·1228 Grm. Wasser und 0·658 Grm. Kohlensäure.

Krystallwasser fand ich keines.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_5.NO_4$
Kohlenstoff	50·14,	50·26	50·29
Wasserstoff	3·69,	3·82	2·99.

Es blieb bei der Verbrennung im Schiffchen ein Rückstand, der mehrere Milligramm wog; die Säure war also trotz des often Umkrystallisirens noch nicht rein.

Sie krystallisirt in kreidigen mykroskopischen Nadeln, welche zu Krusten vereinigt sind. Ihr Schmelzpunct liegt bei 219° C. (uncorr.)

Sie ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich, bedeutend leichter in heissem Wasser, unlöslich in Äther, schmeckt sauer mit bitterem Beigeschmacke und röthet blaues Lackmuspapier.

Um noch eine analytische Bestätigung dafür zu bekommen, dass die Säure zweibasisch ist, neutralisirte ich sie mit titrirtem Ammoniak; 0·420 Grm. wurden in 200 Ccm. Wasser gelöst und verbrauchten 4·6 Ccm. Ammoniaklösung vom Titre 0·017218 = 0·079 Grm. Ammoniak. Das entspricht dem Molekulargewichte 31·5, während zwei Moleküle Ammoniak 34 ausmachen. Da die Säure nicht ganz rein ist, so kann diese Differenz nicht überraschen; der gefundene Werth bestätigt trotzdem das Resultat der Analysen.

Mit Eisenvitriol zusammengebracht gibt die Säure eine rothe Farbenreaction und fällt nach kurzer Zeit einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Mit Bleizucker gibt sie weisse Flocken, die sich weder im Fällungsmittel noch in Essigsäure, wohl aber in Salpetersäure lösen.

Chlorcalcium fällt nach und nach aus dem neutralen Ammoniumsalze ein weisses krystallinisches Pulver. Silbernitrat und Mercuronitrat geben weisse flockige Fällungen.

Die Salzsäureverbindung wird durch Platinchlorid gelb gefällt.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Kupfer gibt die Säure einen licht blaugrünen Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird und sich mit Wasser sehr gut waschen lässt.

0·4435 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen über 200° C. und beim Glühen 0·1523 Grm. Kupferoxyd, aber kein Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3NO_4.Cu$.
27·4%	27·63%

Wenn man die erhaltene Säure mit den bekannten Pyridindicarbonsäuren vergleicht, so sieht man, dass sie grosse Ähnlichkeit mit der Lutidinsäure hat. Beide Säuren schmelzen bei 219° C. (uncorr.) unter Zersetzung und geben mit Eisenvitriol eine charakteristische rothe Farbenreaction. Beide gaben mit Bleizucker weisse Fällungen, die durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht werden. Silbernitrat bringt in beiden Säuren einen flockigen, weissen Niederschlag hervor, welcher sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. Ebenso bringt Chlorcalcium in Lösungen des neutralen Ammoniumsalzes gleiche Niederschläge hervor. Beide werden durch essigsaures Kupfer licht blaugrün gefällt.

Dagegen wird die Lutidinsäure[1] und das eben genannte Kupfersalz krystallwasserhältig beschrieben, was meiner Beobachtung widerspricht. Ebenso geben Weidel und Herzig an, dass sich die Lutidinsäure in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem Wasser und Alkohol aber sehr leicht löse, während ich gefunden habe, dass meine Säure in kaltem Wasser nur ungefähr doppelt so löslich ist als Gyps und auch von kochendem Wasser nur langsam in keineswegs bedeutender Menge aufgenommen wird

1 Monatshefte I. 20.

Da aber keine bestimmten Verhältnisse angegeben und die Ausdrücke, „leicht“ und „schwer löslich“ sehr verschieden zu nehmen sind, da ferner der Krystallwassergehalt bei den Pyridincarbonsäuren je nach Umständen wechselt, so stehe ich nicht an, wenn auch mit einigem Vorbehalte, die von mir aus Parvolin dargestellte Pyridindicarbonsäure als Lutidinsäure anzusprechen. Mein Substanzvorrath reichte nicht hin, um weitere Bestätigungen für diese Annahme suchen zu können.

Da über die Stellung der Carboxylgruppen in der Luditinsäure nichts bekannt ist, so gibt sie auch keinen Aufschluss über die Stellung der Seitenketten des Parvolins. Allein so viel scheint beinahe gewiss, dass in letzterem nicht drei, sondern nur zwei Seitengruppen enthalten seien, und zwar müssen es Äthylgruppen sein, da es doch sehr unwahrscheinlich ist, dass bei der Oxydation ein Methyl oder Äthyl aus dem Pyridinkerne verschwinden sollte. Diese Erwägung spricht gegen die Formulirung der Bildung von Parvolin aus Aldehydammoniak, wie ich sie oben dargestellt habe.

Destillation mit Kalk.

Als letzte Bestätigung dafür, dass mein Parvolin eine Pyridinbase und die daraus dargestellte Säure eine Pyridindicarbonsäure sei, diente die Destillation der Säure mit Ätzkalk.

Ich rührte mit der Lösung der Säure Ätzkalk zu einem Brei an, trocknete und erhitzte des Gemenge des Kalksalzes mit überschüssigem Ätzkalk in einem Glasrohre, durch welches ein langsamer Luftstrom geführt wurde, erst schwach und dann zum Glühen. Es trat sofort intensiver Geruch nach Pyridin auf; die entweichenden Dämpfe wurden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen, welche sich aber bald von gleichzeitig gebildetem Pyrrol dunkelbraun färbte. Ich reinigte das Pyridin von letzterem durch zweimaliges Fällen mit Ätzkali und Destilliren mit Wasserdämpfen.

Die nunmehr farblos bleibende wässerige Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft und mit concentrirt salzsaurem Platinchlorid versetzt. Zuerst fiel ein schwefelgelbes Platinsalz, beim Verdunsten der Lösung aber orangerothes Pyridinplatinchlorid aus. Von letzterem bestimmte ich den Platingehalt.

0·1945 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° C. und Glühen 0·066 Grm. Platin; Wasser enthält das Salz nicht.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5NHCl)_2.PtCl_4$
Platin	33·93%	34·45%.

Für eine Siedepunktbestimmung reichte die Menge des Pyridins nicht hin.

Bemerkungen über die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Bei Ausführung der in vorstehender Arbeit vorkommenden Stickstoffbestimmungen bin ich Schwierigkeiten begegnet, die zwar nicht unbekannt, aber doch, wie mir scheint, nicht genug gewürdigt sind. Die Verdrängung der Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure gelingt nämlich nur dann annähernd vollständig, wenn sie bei hoher Temperatur durchgeführt wird; bei dem gewöhnlichen Verfahren dagegen, auch wenn man sehr lange Zeit Kohlensäure (mit Hilfe eines besonderen Entwicklungsapparates) durchleitet, bleibt, besonders bei Anwendung von feinem Kupferoxyd erheblich viel Luft in dem Apparate zurück, die erst während der Verbrennung zugleich mit dem Stickstoff zur Entwicklung kommt. Ich fand in einigen Bianco-Versuchen (ohne Substanz) ihre Menge = 1—2 Ccm. Durch wiederholtes abwechselndes Auspumpen des Apparates (mit Hilfe einer Bunsen'schen Pumpe) und Füllen mit Kohlensäure kann der Fehler zwar verringert, doch kaum beseitigt werden. Die besten Resultate bekam ich bei Anwendung des folgenden Verfahrens:

In einem Rohre von 100 Cm. Länge, das rückwärts ausgezogen war, folgten der Reihe nach 20—25 Cm. Natriumbicarbonat, 8 Cm. körniges Kupferoxyd, dann höchstens 5 Cm. feines Kupferoxyd mit der Substanz. (Man kann das feine Kupferoxyd bei Flüssigkeiten und leicht verbrennlichen Substanzen ganz weglassen). 40 Cm. körniges Kupferoxyd, eine Rolle aus Kupferdrahtnetz von 12 Cm. und eine Rolle aus oxidirtem Kupfernetz von 8 Cm. Länge.

Es wurde nun zunächst durch Kohlensäure auf einem Entwicklungsapparat die Hauptmenge der Luft verdrängt, dann das Rohr rückwärts abgeschmolzen und seiner ganzen Länge nach erhitzt, mit Ausnahme von 10 Cm., wo sich die Substanz befand. Das Natriumbicarbonat erhitzt man erst und zwar schwach, wenn das Kupferoxyd bereits in dunkler Rothgluth ist. Der grösste Theil des Bicarbonates muss aufgespart werden für den Schluss der Operation. Jetzt werden rückwärts die Flammen ausgelöscht bis auf eine, welche sich zwischen der Substanz und dem Bicarbonat befindet und verhindern soll, dass erstere nach rückwärts diffundirt. Man führt nun die Verbrennung wie gewöhnlich durch.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Lieben für die freundliche Unterstützung zu danken, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule zu Brünn.

Zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Für die directe Bestimmung der Kohlensäure unter Bedingungen, welche die gleichzeitige Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff herbeiführen, wie sie z. B. bei der Untersuchung der rohen Soda, Sodalaugen etc. vorliegen, ist bisher keine sichere Methode bekannt gemacht worden; nur für den Fall, als Kohlensäure und Schwefelwasserstoff neben einander zu ermitteln sind, hat Fresenius[1] schon vor längerer Zeit eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet beide Körper in einer Operation zu bestimmen.

Für den oben angegebenen Fall hat man bisnun in der Regel die Menge der Kohlensäure indirect auf massanalytischem Wege festgestellt, indem man einerseits die Summe der Säure neutralisirenden Substanzen, anderseits die Summe der Jod in Jodwasserstoff verwandelnden Schwefelverbindungen ermittelte.

In Nachstehendem soll nun eine Methode beschrieben werden, welche die gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure auf directem Wege neben gleichzeitig auftretendem

---

1 Zeitschrift f. analyt. Chem. 10, 75.

Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ermöglicht; das Princip derselben beruht darauf, dass Kaliumpermanganat unter Einhaltung gewisser Bedingungen — dieselben werden in einer zweiten Abhandlung eingehend erörtert — die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien nahezu vollständig in Sulfate umsetzt, so zwar, dass nach der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Gemenge aller dieser Körper mit Karbonaten, bei der hierauf erfolgenden Zersetzung durch Säuren nur Kohlensäure in Gasform auftritt.

Die Ausführung dieser Methode wird in folgender Weise bewerkstelligt:

Die zu untersuchende Substanz wird in ein circa 300^{cc} fassendes Kölbchen gebracht, welches durch einen zweibohrigen Kautschukstöpsel verschlossen wird; durch die eine Bohrung führt ein Hahntrichterrohr bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch die andere Bohrung steht dieses, mit Hilfe eines vorstossartig ausgezogenen Glasrohres, der Reihe nach mit folgenden Apparaten luftdicht in Verbindung: 1. Mit einem mit einer verdünnten und schwach angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gefüllten Liebig'schen Kugelapparat. 2. Mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre. 3. Mit einem mit Kalilauge ($d = 1{\cdot}27$) versehenen vorher gewogenen Liebig'schen Absorptionsapparat. 4. Mit einer U-Röhre mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem die einzelnen Theile des Apparates zusammengefügt sind und man sich in der bekannten Weise von dem luftdichten Verschluss an den Verbindungsstellen überzeugt hat, lässt man durch das Trichterrohr eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat — ungefähr 5 Gr zu 1 Liter gelöst — unter vorsichtigem Umschwenken so lange einfliessen, bis die Lösung bleibend dunkelroth gefärbt erscheint, mit anderen Worten ein Überschuss von Kaliumpermanganat eingetreten ist; hierauf wird die zur Zersetzung des Karbonates nothwendige Säure — man wendet verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc., niemals aber, aus leicht erklärlichen Gründen, Salzsäure an — eingeführt, der Hahn des Trichterrohres geschlossen und nun unter anfänglich sehr gelindem Erwärmen, das man allmälig bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit steigert, die Zersetzung des kohlensauren Salzes und die Austreibung der Kohlensäure zu Ende geführt. Man öffnet dann zum

Schlusse, indem man das Erhitzen unterbricht, den Hahn des Trichterrohres, setzt dieses entweder mit einer mit Ätzkalistücken gefüllten U-Röhre oder einer mit Kalilauge versehenen Waschflasche in Verbindung und beginnt gleichzeitig mit Hilfe eines Aspirators einen schwachen Luftstrom durch den Apparat zu saugen. Nach $^1/_2 - ^3/_4$ stündigem Durchsaugen der Luft kann der Apparat auseinander genommen werden. Die Gewichtszunahme des mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparates gibt natürlicherweise direct die Menge der Kohlensäure an.

Das Einschalten des mit Kaliumpermanganat gefüllten Liebig'schen Kugelapparates hat den Zweck etwa sich bildende schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff, wenn eine zur Umsetzung der Schwefelverbindungen ungenügende Menge von Kaliumpermanganat in das Kölbchen eingeführt wurde, zurückzuhalten; unter den später angegebenen Analysen findet sich ein Beispiel dafür, dass beim Hinweglassen dieses Apparates wesentlich höhere Resultate erhalten werden können.

Über die Brauchbarkeit der Methode mögen folgende Beleganalysen Aufschluss geben:

1. Angewendet wurden 0·2600 Grm. chemisch reines Natriumcarbonat, welchem 0·2870 Grm. Natriumsulfit beigemengt wurden. Zur Oxydation des letzteren kamen circa 0·2100 Grm. Kaliumpermanganat gelöst, zur Verwendung und zur Zersetzung diente verdünnte Schwefelsäure.

Gefunden wurden 0·1080 Grm. Kohlendioxyd, welche 41·54 % entsprechen.

2. Es wurde ein Gemenge von 0·3290 Grm. kohlensaurem Natron und 0·3450 Grm. schwefligsaurem Natron zunächst mit einer Lösung von 0·3400 Grm. übermangansaurem Kali versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Erhalten wurden 0·1360 Grm. Kohlendioxyd entsprechend 41·34 %.

3. 0·2890 Grm. Natriumcarbonat und 0·2800 Grm. Natriumthiosulfat mit 0·5100 Grm. Kaliumpermanganat versetzt, lieferten bei der Zerlegung mit verdünnter Salpetersäure 0·1195 Grm. Kohlendioxyd, das entspricht 41·35 %.

4. Aus einem Gemisch von 0·2550 Grm. Natriumcarbonat, 0·0940 Grm. Schwefelkalium, 01380 Grm. schwefligsaurem Natron, 0·1040 Grm. unterschwefligsaurem Natron, welches mit 0·5080 Grm. Kaliumpermanganat versetzt wurde, resultirten bei der Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure 0·1054 Grm. Kohlendioxyd, das sind 41·33 %.

Dass diese Methode auch bei Gemengen der analogen Verbindungen der alkalischen Erden gute Resultate liefert, dafür gibt das nachstehende Beispiel einen Beleg.

5. 0·3614 Grm. isländischer Doppelspath, 0·4270 Grm. schwefligsaurer Baryt, 0·4260 Grm. unterschwefligsaurer Baryt mit 0·5050 Grm. übermangansaurem Kali versetzt und verdünnter Salpetersäure zerlegt, gaben 0·1581 Grm. Kohlendioxyd, gleich 43·75 %.

	Gefunden	Berechnet
1.	41·54 %	
2.	41·34 %	41·51 %
3.	41·35 %	
4.	41·33 %	
5.	43·75 %	44·00 %

In einem Falle, wo der mit Kaliumpermanganat gefüllte Absorptionsapparat nicht eingeschaltet war, wurden bei 0·2510 Grm. Natriumcarbonat, 0·2660 Grm. Natriumsulfit und 0·210 Grm. übermangansaurem Kali, 0·1180 Grm. Kohlendioxyd erhalten, welche 47·01 % entsprechen; verlangt werden 41·51 %.

Mit Hilfe dieser Methode lässt sich neben der Kohlensäure die Gesammtmenge des Schwefels, welcher in den dem Carbonate beigemengten Schwefelverbindungen enthalten war, in ein und derselben Portion bestimmen. Zu dem Ende wird nach der Bestimmung der Kohlensäure, der Inhalt des Zersetzungskölbchens und des mit Kaliumpermanganat erfüllten Absorptionsapparates in ein Becherglas gespült, das überschüssige Kaliumpermanganat und der entstandene Niederschlag des manganigsauren Salzes durch Zufügen von Salzsäure und Erwärmen zerstört und nach dem Wegkochen des Chlors, die gebildete

Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt etc. Selbstverständlicherweise wird in einem solchen Falle zur Zersetzung des kohlensauren Salzes bloss Salpetersäure oder Essigsäure angewendet.

Entsprechende Beleganalysen sind in der folgenden Abhandlung: „Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen“ enthalten.

Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. Habermann.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Bei Durchsicht der Arbeiten, die von verschiedenen Forschern über diesen Gegenstand vorliegen, sind wir auf einige, einander entgegenstehende Behauptungen gestossen, die klarzustellen für uns von umso grösserem Interesse war, als wir inzwischen gefunden hatten, dass die Wirkung von Kaliumpermanganat auf gewisse Schwefelverbindungen zur Grundlage einer Bestimmungsmethode der Kohlensäure neben Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff benützt werden kann. Gleichzeitig schien es uns nicht unwichtig, diesen Gegenstand, nach gewissen Richtungen hin, etwas eingehender und erweiterter, als von den bisherigen Forschern geschehen war, zu bearbeiten.

Aus der einschlägigen Literatur sind zunächst die Arbeiten von L. Péan de Saint-Gilles[1] hervorzuheben. Kurz zusammengefasst fand derselbe, dass schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze in saurer Lösung nur unvollständig, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen vollkommen durch Kaliumpermanganat in schwefelsaure Salze übergehen. Lösliche und die meisten anderen Schwefelmetalle nehmen bei Gegenwart von kohlensaurem Kali 4 Äquivalente Sauerstoff auf und verwandeln sich in Sulfate. Häufig entgeht jedoch eine kleine Menge von Schwefel der Oxydation. Auf Grund seiner Beobachtungen empfiehlt er eine Lösung von übermangansaurem Kali, unter Einhaltung der für die vollständige Oxydation nothwendigen Bedingungen, zur massanalytischen Bestimmung von schwefeligsauren, unterschwefeligsauren

[1] Jahresber. 1858, 583.

Salzen und Schwefelmetallen. Bezüglich der letzteren gibt er noch an, um die Abscheidung von Schwefel, der sich nur schwierig vollständig mit Kaliumpermanganat oxydiren lässt, zu verhindern, die Lösung derselben vor der Titration mit übermangansaurem Kali mit einem Überschusse von jodsaurem Kali zu erhitzen, wodurch das Schwefelmetall lediglich nur in unterschwefelsaures Salz übergeführt wird. Die so erhaltene Lösung von Jodmetall und unterschwefligsaurem Salze verhält sich gegen das Kaliumpermanganat, bezüglich des aufzunehmenden Sauerstoffes, wie das Schwefelmetall.

Dem entgegen behaupten Fordos und Gelis,[1] dass das übermangansaure Kali zur Bestimmung des Schwefels in seinen Sauerstoffverbindungen nicht anwendbar ist, weil die Oxydation stets unvollkommen bleibt; wenigstens gilt dies für unterschwefelsaures Natron, unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, Schwefeldioxyd und schwefligsaures Natron.

H. Buignet[2] fand, dass die fünf Atome Sauerstoff, welche das Kaliumpermanganat abgibt, von sechs Molecülen schwefeliger Säure gebunden werden, oder dass das Schwefeldioxyd nur fünfsechstel des zu seiner völligen Oxydation erforderlichen Sauerstoffs aufnimmt. Aus dem übermangansauren Kali entsteht hiebei, unter Schwefelsäurebildung, zuerst Manganhyperoxyd und dieses erzeugt seinerseits mit der schwefeligen Säure Unterschwefelsäure, welche von Kaliumpermanganat nicht weiter oxydirt wird.

Die letztgenannten Experimentatoren behaupten demnach, im Gegensatze zu Péan de Saint-Gilles, dass die Oxydation der früher aufgezählten Schwefelsauerstoffverbindungen durch übermangansaures Kali stets eine unvollkommene sei und wir haben daher um diesen Widerspruch aufzuklären diesen Gegenstand einer neuerlichen Bearbeitung unterzogen und hiebei, ergänzend zu den früheren Arbeiten, noch Rücksicht genommen auf den Einfluss, welchen die Concentrationsverhältnisse der angewendeten Lösungen eventuell auf den Verlauf der Reaction nehmen und gleichzeitig auch versucht, die Zusammensetzung des stets sich hiebei bildenden Manganniederschlages festzustellen, um womög-

[1] Jahresber. 1859, 660.
[2] Jahresber. 1859, 660.

lich den Process durch eine Gleichung zum Ausdrucke bringen zu können.

Es wurde hiebei stets nur die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die entsprechenden Salze der Alkalien näher ins Auge gefasst.

Unterschwefligsaure Alkalien.

Zunächst wurde die Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali mit stets gleichem Wirkungswerthe auf saure, neutrale und alkalische Lösungen von unterschwefligsauren Salzen festgestellt.

1. In saurer Lösung. 0·1496 Grm. chemisch reines unterschwefligsaures Natron im Wasser gelöst, wurden mit 10Cc Essigsäure angesäuert und so lange bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumpermanganat zufliessen gelassen, bis die Lösung bleibend deutlich roth gefärbt erschien. Im Anfang verschwand jeder einfallende Tropfen der Permanganatlösung, ohne einen Niederschlag hervorzurufen; nach einiger Zeit — es waren 6Cc von im Ganzen verbrauchten 49·5Cc zugesetzt worden — begann sich ein dunkelbrauner Niederschlag zu bilden, der nur sehr schwer selbst bei anhaltendem Unrühren und Schwenken der Flüssigkeit, zum vollkommenen Absitzen gebracht werden konnte und die Lösung stets etwas getrübt erscheinen liess. Die durch einen Ueberschuss von übermangansaurem Kali roth gefärbte Lösung behielt diese Farbe auch nach stundenlangem Stehen bei: mit anderen Worten, es fand keine weitere Einwirkung mehr statt.

In der vom Niederschlage durch anhaltendes Waschen vollkommen getrennten Flüssigkeit, in welcher das überschüssige Kaliumpermanganat durch Alkohol früher entfernt worden war, wurde die Menge der Schwefelsäure bestimmt und in dem vorliegenden Fall 0·2462 Grm. Baryumsulfat gefunden. Bei vollständiger Oxydation sämmtlichen Schwefels im angewendeten Natriumthiosulfat hätten 0·2812 Grm. erhalten werden müssen.

Im Filtrate, das vom gefällten Bariumsulfat resultirte, wurde der Rest des Schwefels durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Form von schwefelsaurem Baryt erhalten.

---

[1] Stets krystallisirt mit 5aq verstanden.

In einem zweiten Falle wurden, um den Einfluss der Säuremenge auf die Quantität der gebildeten Schwefelsäure festzustellen 0·14965 Grm. unterschwefligsaures Natron mit 20Cc Essigsäure angesäuert und wie früher mit einem Überschusse von übermangansaurem Kali versetzt. Es konnten dann nur 0·2352 Grm, Bariumsulfat — gegen früher 0·2462 Grm. — erhalten werden. Eine Vermehrung der freien Säure, vermindert demnach die Menge der gebildeten Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn man zu einer neutralen Lösung von Natriumthiosulfat eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat zufliessen lässt; der Verlauf der Reaction ist dem früher geschilderten gleich und die Oxydation eine unvollständige. So ergaben 0·3193 Grm. des Thiosulfats 0·5048 Grm. Baryumsulfat statt 0·599 Grm.

Auch bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali in der Siedehitze vermag man in der sauren Lösung nicht sämmtlichen Schwefel des unterschwefligsauren Natrons in Schwefelsäure zu überführen. Es wurden aus 0·1955 Grm. Natriumthiosulfat, welche mit 10Cc Essigsäure und einem Überschusse von Kaliumpermanganat versetzt waren, nach längerem Kochen, 0·3231 Grm. schwefelsaurer Baryt statt 0·3673 Grm. erhalten.

Diese Versuche zeigen, in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen, zunächst, dass übermangansaures Kali die sauren Lösungen von Natriumthiosulfat, sowohl in der Kälte, als auch in der Siedehitze nur unvollkommen oxydirt und zwar umso unvollständiger, je grösser die Menge der freien Säure ist. Die neben der Schwefelsäure bei der Oxydation auftretende sauerstoffärmere Säure des Schwefels kann nur Unterschwefelsäure (Dithionsäure) sein, da aus der Reihe der Thionsäuren nur dieser allein die Eigenschaft zukommt, von Kaliumpermanganat selbst in der Siedehitze nicht verändert und nur von den freien Halogenen in Schwefelsäure übergeführt zu werden. Dass dies hier der Fall ist, beweisen die oben angegebenen Beleganalysen; bei Verwendung der ungefähr gleichen Mengen freier Säure wurde, wie eine einfache Berechnung zeigt, sowohl in der Kälte, als auch in der Kochhitze der gleiche Betrag des Schwefels im Natriumthiosulfat in Schwefelsäure übergeführt.

2. In neutraler Lösung. Lässt man zu einer neutralen Lösung von unterschwefligsaurem Natron übermangansaures Kali einfliessen, so erzeugt jeder einfallende Tropfen sofort einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich beim Umschwencken der Flüssigkeit rasch zusammen ballt und die darüber stehende Lösung klar erscheinen lässt, so dass der Endpunkt der Einwirkung leicht und sicher erkannt werden kann. Bestimmt man die Mengen der gebildeten Schwefelsäure so zeigt sich, dass auch in diesem Falle keine vollständige Oxydation stattfindet, die Menge des Schwefel jedoch, welche in Schwefelsäure umgesetzt wurde, grösser erscheint, als dies in saurer Lösung der Fall ist.

0·2234 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben 0·413 Grm. Bariumsulfat; bei vollständiger Oxydation müssten 0·1197 Grm. erhalten worden sein.

0·3354 Grm. Natriumthiosulfat lieferten 0.6045 Grm. schwefelsauren Baryt gegenüber 0·6302 Grm., wenn vollständige Oxydation vor sich ginge.

In saurer Lösung hätten sich aus 0·3354 Grm. unterschwefligsaurem Salz, den früher angegebenen Daten nach, bei Zusatz von 10Cc Essigsäure bloss 0·5594 Grm. Baryumsulfat gebildet.

3. In alkalischer Lösung. Der äussere Verlauf der Reaction ist genau der, wie er bei der neutralen Lösung angegeben wurde; ein Unterschied besteht zunächst nur darin, dass man bis zum Eintreten des Endpunktes in der alkalischen Flüssigkeit mehr Kaliumpermanganat verbraucht, als unter sonst gleichen Umständen in der neutralen Lösung. Die Oxydation ist in diesem Falle — wie schon Péan de Saint-Gilles angibt — eine vollständige.

0·2586 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben in ammoniakalischer Lösung 0·485E Grm. schwefelsaurer Baryt; theoretisch werden verlangt 0·4861 Grm.

0·2780 Grm. unterschwefligsaures Natron lieferten bei Gegenwart von 0.2500 Grm. Kaliumcarbonat, 0·5213 Grm. Baryumsulfat; berechnet 0·5205 Grm.

0·2447 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben in mit Natriumcarbonat alkalisch gemachter Lösung 0·4608 Grm. schwefelsaures Baryt; berechnet 0.4590 Grm.

Aus 0·3107 Grm. unterschwefligsaurem Natron resultirten in alkalischer Lösung 0·5832 Grm. Baryumsulfat; theoretisch werden verlangt 0·5840 Grm.

Diese Versuche wurden mit Permanganatlösungen verschiedenen Titers angestellt.

Um entscheiden zu können, ob diese Reaction — wie Péan de Saint-Gilles bereits vorgeschlagen — geeignet erscheint, als Grundlage einer massanalytischen Bestimmungsmethode für Thiosulfate zu dienen, war es noch nothwendig festzustellen, ob unabhängig von der Concentration der Permanganatlösung stets die gleiche Sauerstoffmenge oder die gleiche Menge von übermangansauren Kali zur Oxydation verwendet wird.

Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

	Zur Oxydation von Grm. Natriumthios.	wurden verbraucht Cc Kaliumpermang.	1 Cc Lösung enthält Grm. Kaliumpermang.	Im Ganzen verbraucht Grm. Kaliumpermang.
1.	0·1840	168·15	0·00179	0·30099
2.	0·1770	161·7	0·00179	0·28928
3.	0·1593	80·0	0·003258	0·26070
4.	0·1336	67·1	0·003258	0·21870
5.	0.2087	47·4	0·007218	0·34210

Aus den vorstehenden Daten rechnet sich nun, dass zur Oxydation von 1Grm. Natriumthiosulfat in den einzelnen Fällen folgende Mengen von Permanganat verbraucht wurden:
1. 1·6352 Grm., 2. 1·6352 Grm., 3. 1·6265 Grm., 4. 1·6367 Grm., 5. 1·6393 Grm.

Diese ziemlich gut unter einander übereinstimmenden Zahlen lassen daher den Schluss zu, dass die in Action tretenden Mengen an übermangansaurem Kali von der Concentration der Permanganatlösung unabhängig erscheinen und im Mittel rechnet sich aus den angegebenen Werthen, dass zur Oxydation von einem Gewichtstheil ($Na_2 S_2O_3 + 5$ aq) 1·6366 Gewichtstheile ($K Mn O_4$) nothwendig sind.

Es wurde ferner, um den Oxydationsvorgang womöglich durch eine Gleichung zum Ausdrucke zu bringen, versucht, die

Zusammensetzung des sich bildenden Manganniederschlages festzustellen.

Die Ermittlung der Zusammensetzung dieses Niederschlages erscheint auch mit Rücksicht auf eine Behauptung, welche Morawski und Stingl in ihrer Arbeit: „Über Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsproducte bei Oxydationen“ aufstellen, sehr interessant. Sie sprechen darin nämlich den Satz aus:[1] „Das Kaliumpermanganat gibt 3 Atome Sauerstoff an oxydirbare Körper leicht ab, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist und es entsteht hiebei nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $Mn_4KH_3O_{10}$.“ Gestützt wird dieser ganz allgemein gehaltene Satz durch analytische Belege, die sie bei der Untersuchung von Manganniederschlägen, welche bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf verschiedene, aber durchwegs organische Körper erhalten worden waren, fanden und darum ist es nicht unwichtig zu untersuchen ob der Oxydationsvorgang in dem vorliegenden Falle einen weiteren Beleg für diesen Satz abgeben kann oder nicht, zumal Wright und Menke[2] inzwischen zu anderen Ergebnissen als Morawski und Stingl gekommen sein wollen.

Die der Analyse unterzogenen Manganniederschläge stammten von verschiedenen Darstellungen, bei welchen Permanganatlösungen von wechselndem Wirkungswert in neutraler und alkalischer Lösung zur Anwendung kamen. Die Niederschläge wurden mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen und bei 100° C. im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

1. 0·5352 Grm. Substanz gaben 0·4136 Mangansulfid, d. i. 48·85% Mangan.
2. 0·1987 Grm. Substanz verbrauchten 57·3 Cc Kaliumpermanganat vom Titer 0·001683 Grm. Mangan; daraus berechnen sich 48·52% Mangan.
3. 0·1800 Grm. Substanz erforderten 52·5 Cc Kaliumpermanganat; 1 Cc. = 0·001677 Grm. Mangan; das entspricht 48·9% Mangan.

---

[1] Journ. f. pr. Ch. 18, 86. (2)

[2] Gmelin Kraut anorg. Chemie II Bd. 2. Abth· 455·

4. 0·2900 Grm. Substanz benöthigten 84·4 Cc Kaliumpermanganat; (1 Cc. = 0·001677 Grm. Mangan) entsprechend 48·66% Mangan.
5. 0·3240 Grm. Substanz lieferten 0·0843 Grm. Kaliumsulfat entsprechend 11·54% Kalium.
6. 0·7016 Grm. Substanz verloren 0·0745 Grm. Wasser beim Glühen, was 1·18% Wasserstoff entspricht.
7. 0·5240 Grm. Substanz machten 1·1457 Grm. Jod frei, entsprechend 0·0722 Grm. oder 38·38% Sauerstoff.

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel $KH_3Mn_3O_8$ wie folgende Zusammenstellung lehrt.

	Gefunden	$KH_3Mn_3O_8$	$KH_3Mn_4O_{10}$
Mn (in Mittel von 4 Bestimmungen)	48·73%	49·24%	52·12%
Kalium	11·54 „	11·67 „	9·26 „
Sauerstoff	1·18 „	0·89 „	0·71 „
Wasserstoff	38·38 „	38·19 „	37·91 „

Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf unterschwefligsaure Alkalien unter Ausschluss einer freien Mineralsäure bildet sich demnach nicht die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ und der von Morawski und Stingl früher erwähnte, allgemein gelten sollende Satz kann für den vorliegenden Fall nicht angewendet werden; damit werden aber auch in weiterer Consequenz alle die Betrachtungen illusorisch, welche die beiden genannten Forscher auf Grund ihrer Annahmen über die Constitution des Kaliumpermanganats anstellen.[1]

Legt man dem bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die Thiosulfate der Alkalien entstehenden Niederschlage die oben gefundene Formel zu Grunde, so lässt sich für diesen Process folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$9Na_2S_2O_3 + 12K_2Mn_2O_8 + 12H_2O + K_2CO_3 =$$
$$= 8KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 9K_2SO_4 + CO_2$$

Diese Gleichung bringt zunächst die experimentell gefundene Thatsache, dass die vollkommene Oxydation nur in alkalischer Lösung vor sich geht, deutlich zum Ausdrucke und ebenso

[1] Journ. f. pr. Chemie 18, 88. (2)

stimmen auch die aus der Formel sich berechnenden Gewichtsmengen an Permanganat, welche für die Oxydation eines Gewichtstheiles unterschwefelsauren Natrons nothwendig sind, ziemlich mit den durch den Versuch ermittelten überein. Die Gleichung verlangt diesbezüglich das Gewichtsverhältniss 1:1·7, gefunden wurde im Mittel 1:1·6366.

Schwefligsaure Alkalien.

Auch hier wurde zuerst wieder, ohne Rücksicht auf den Wirkungswerth der Permanganatlösung, festgestellt, inwieweit die Oxydation des schwefligsauren Salzes in saurer, neutraler und alkalischer Lösung vorschreitet.

1. In saurer Lösung. 0·3868 Grm. neutrales Natriumsulfit (stets wasserfrei verstanden) in 100Cc Wasser gelöst, wurden mit 5Cc concentrirter Essigsäure versetzt und hierauf übermangansaures Kali zufliessen gelassen. Im Anfange verschwand jeder einfallende Tropfen und die Lösung blieb vollkommen wasserhell. Auf diese Weise konnten 22·9Cc zugesetzt werden; von da an bewirkte jeder einfallende Tropfen zunächst eine Braunfärbung der Flüssigkeit, aus der sich beim Umschwenken allmälig ein braungefärbter Niederschlag abzusetzen begann, während die darüber stehende Lösung getrübt blieb. Nachdem 42Cc im Ganzen zugesetzt waren, erschien die Flüssigkeit deutlich roth und behielt diese Farbe auch nach längerem Stehen bei. Gefunden wurden 0·6056 Grm. Baryumsulfat, während bei vollständiger Oxydation hätten 0·7151 Grm. $BaSO_4$ erhalten werden müssen; demnach erscheinen in diesem Falle 84·68% des im Natriumsulfit enthaltenen Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt.

Ein zweites Mal wurden in ähnlicher Weise 0·3237 Grm. Natriumsulfit mit Kaliumpermanganat versetzt und 0·5292 Grm. Baryumsulfa erhalten, während der Theorie nach 0.5986 Grm. Baryumsulfat erforderlich wären; dem entsprechend sind 88·40% Schwefel in Schwefelsäure überführt worden.

Ähnlich den unterschwefligsauren Salzen, werden daher auch die schwefligsauren Alkalien in saurer Lösung unvollständig durch Permanganat oxydirt.

2. In neutraler und alkalischer Lösung hingegen findet vollkommene Oxydation statt. Jeder Tropfen hinzugefügten

übermangansauren Kalis erzeugt sofort einen braunen Niederschlag, der sich, wenn die Flüssigkeit fortwährend in Bewegung erhalten wird, rasch zusammenballt und absetzt. Der Endpunkt der Reaction lässt sich auch hier wieder leicht und sicher erkennen.

1. 0·3237 Grm. schwefligsaures Natron gaben in neutraler Lösung 0·6013 Grm. schwefelsauren Baryt; verlangt werden 0·5986 Grm.
2. 0·2743 Grm. schwefligsaures Natron mit 0·1500 Grm. Kaliumcarbonat versetzt, lieferten 0·5093 Grm. schwefelsauren Baryt statt 0·5071 Grm.
3. 0·3521 Grm. schwefligsaures Natron in neutraler Lösung angewendet, gaben 0·6527 Grm. schwefelsauren Baryt; theoretisch sollten 0·6512 Grm. erhalten werden.

Führt man die Einwirkung des Permanganats auf Sulfite in neutraler Lösung durch, so reagirt die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit sehr deutlich alkalisch; es spaltet sich bei dem Vorgange freies Ätzkali ab.

Berücksichtigt man nun weiters, welchen Einfluss die Concentrationsverhältnisse der Permanganatlösungen auf diese Reaction nehmen, so gelangt man zu interessanten Beziehungen, welche zwischen dem Titer des übermangansauren Kalis und der zur vollständigen Oxydation nothwendigen Menge an Permanganat obwalten.

Die Versuche, die nach dieser Richtung hin durchgeführt wurden, ergaben Folgendes:

	Angewendet Grm. Natriumsulfit	Zur Oxydation verbraucht Cc Kaliumpermanganatl.	1Cc Kaliumpermanganatl. enthält Grm. Kaliumpermanganat	Im Ganzen verbraucht Grm. Kaliumpermanganat
1.	0·2217	78·2	0·001790	0·13988
2.	0 1950	72·9	0.001788	0·13040
3.	0·2751	29·4	0·007103	0·20883
4.	0·2535	27·1	0.007218	0 19560

Aus diesen Zahlen rechnet sich wieder, dass in den einzelnen Fällen zur Oxydation von je 1 Grm. schwefligsaurem Natron folgende Mengen an Permanganat nothwendig waren:
1. 0·6300 Grm., 2. 0·6787 Grm., 3. 0·7591 Grm., 4. 0·7714 Grm.

Daraus folgt nun, dass die Menge des übermangansauren Kalis, welche zur vollständigen Oxydation nothwendig ist, abhängig erscheint von dem Wirkungswerthe der angewendeten Permanganatlösung und zwar zeigt sich, dass je concentrirter die Lösung benützt wird, desto mehr von ihr verhältnissmässig verbraucht wird und umgekehrt.

Diese eigenthümlichen Beziehungen machen die Verwendung des übermangansauren Kalis zur massanalytischen Bestimmung der Sulfite, wenn auch nicht ganz unmöglich, so doch sehr schwierig, da entweder, wenn Lösungen von wechselndem Gehalt an Permanganat zur Anwendung kommen, jederzeit empirisch der Titer derselben gegenüber dem schwefligsauren Alkali festgestellt werden, oder stets eine Lösung von genau derselben Concentration zur Benützung vorliegen muss.

Aus dieser Thatsache lässt sich weiters a priori folgern, dass für die verschiedenen Concentrationen, auch die Reaction anders verläuft und die sich bildenden Manganniederschläge gleichfalls eine wechselnde Zusammensetzung aufweisen müssen.

Der Versuch bestätigt diese Annahme vollständig. So wurden bei vier Darstellungen, zu welchen verschieden concentrirte Permanganatlösungen angewendet worden waren, Niederschläge erhalten, deren Mangangehalte folgende Zahlen ausdrücken: 45·50%, 48·06%, 4831%, 50·41%.

Legt man irgend einer Concentration die Bildung des Niederschlages von der Zusammensetzung $KH_3Mn_3O_8$, wie bei dem Oxydationsvorgange der Thiosulfate zu Grunde, so lässt sich folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$9Na_2SO_3 + 3K_2Mn_2O_8 + 5H_2O = 2KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 4KOH$$

Nimmt man hingegen die Bildung des Niederschlages $KH_3Mn_4O_{10}$ an, so kann den Vorgang nachstehende Gleichung versinnlichen:

$$6Na_2SO_3 + 2K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = KH_3Mn_4O_{10} + 6Na_2SO_4 + 3KOH$$

In beiden Fällen werden zur Oxydation von 1 Grm. Natriumsulfit 0·8365 Grm. Kaliumpermanganat theoretisch verbraucht.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die constatirte Bildung von Manganniederschlägen verschiedener Zusammensetzung bei der Einwirkung von Permanganat auf Alkalisulfite, einem weiteren Beleg dafür abgibt, dass dem von Morawski und Stingl aufgestellten Satz, nicht die beanspruchte allgemeine Geltung beigelegt werden kann.

Schwefelalkalien.

Es wurde hier bloss die Einwirkung in neutraler Lösung eingehender studirt. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Einfach- oder Mehrfach Schwefelkalium in der Kälte allmälg übermangansaures Kali, so entsteht anfangs unter vollständiger Entfärbung des Permanganats der charakteristische Niederschlag von hydratischem Schwefelmangan; allmälig aber verändert sich dessen Farbe und übergeht durch graubraun in dunkelbraun. Endlich lässt sich und zwar nach Zusatz von verhältnismässig geringen Mengen an übermangansaurem Kali ein Punkt erreichen, wo die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit in Folge ihrer stark alkalischen Reaction, deutlich grün gefärbt erscheint, zum Zeichen, dass bereits Permanganat im Überschusse zugefügt wurde. Nach wenigen Augenblicken jedoch, verschwindet beim kräftigen Umschwenken der Flüssigkeit, die grüne Farbe, die Lösung erscheint wieder wasserhell, um nach Zusatz von einigen Tropfen Permanganat abermals die grüne Farbe anzunehmen u. s. w. Es ist jetzt der Moment eingetreten, wo das zugesetzte übermangansaure Kali nur sehr langsam auf einzelne Reactionsproducte, die sich hier bilden und gleich näher charakterisirt werden sollen, weiter oxydirend einwirkt und in Folge dessen lässt sich auch der Endpunkt der Reaction nicht genau feststellen.

Wird die durch einen Zusatz von Permanganat vorübergehend grün gefärbte Lösung von dem entstandenen Niederschlag getrennt, so lässt sich zunächst in der ersteren Schwefelsäure nachweisen. Hiebei sei bemerkt, das die Lösung bei dem der Fällung der Schwefelsäure vorausgehenden Ansäurern mit Salzsäure und Erwärmen bis zur Kochhitze, weder eine Schwefelausscheidung, noch eine Entwicklung von schwefeliger Säure

oder Schwefelwasserstoff zeigt. Damit erscheint einmal constatirt, dass sämmtliches Schwefelalkali bei Eintritt der grünen Farbe der Lösung bereits vollständig umgesetzt ist, und zum anderen Male erwiesen, dass bei diesem Zersetzungsvorgange sich weder Sulfite, nach Thiosulfate oder eine der Thionsäuren, die beim Kochen mit Salzsäure, Schwefeldioxyd abgeben oder Schwefel ausscheiden, gebildet haben.

In dem von der Fällung der Schwefelsäure erhaltenen, salzsaurem Filtrate, lässt sich durch Oxydation mit Kaliumchlorat eine weitere Partie an Bariumsulfat gewinnen. Ein Theil des Schwefels findet sich also in einer niedrigeren Oxydationsstufe in der Lösung vor.

Die nähere Untersuchung des entstandenen Niederschlages zeigt, das derselbe ein Gemenge einer Manganverbindung mit fein vertheilten Schwefel darstellt. Wird derselbe nämlich mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so löst sich die Manganverbindung bekanntlich sehr leicht auf und man erhält eine durch fein vertheilten Schwefel milchig getrübte Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Permanganat auf Schwefelalkalien in der Kälte erhält man demnach Schwefel, Schwefelsäure und eine Thiosäure, über deren Natur eine noch später anzuführende Thatsache weitere Anhaltspunkte liefern wird.

Über die Mengenverhältnisse, in denen die eben genannten Reactionsproducte auftreten, gibt die nachstehende Analyse Aufschluss:

5Cc. einer frisch bereiteten Lösung von Einfach Schwefelkalium wurden mit übermangansaurem Kali bis zum Auftreten einer deutlich grünen Färbung der Flüssigkeit versetzt, hierauf filtrirt, der Niederschlag anhaltend mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und heiss mit Chlorbaryum gefällt.

Gefunden wurden 0·2370 Grm. schwefelsaurer Baryt.

Aus dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt konnten durch Oxydation mit Kaliumchlorat ferner noch 0·0220 Grm. Baryumsulfat erhalten werden.

Der gut gewaschene Niederschlag wurde mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte digerirt, der ausgeschie-

dene Schwefel auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 0·0406 Grm., welchem 0·2956 Grm. Baryumsulfat entsprechen. Es resultirten demnach aus 5Cc der Schwefelkaliumlösung:

0·2370	Grm.	Baryumsulfat	entspr.	der gebildeten	Schwefelsäure
0·0220	„	„	„	„	Thiosäure
0·2956	„	„	„	dem „	Schwefel
0·5546	„	„	„	dem Gesammtschwefel.	

Auf directem Wege wurde die Menge des Gesammtschwefels in der angegebenen Quantität der Schwefelkaliumlösung 0·5563 Grm. Baryumsulfat entsprechend gefunden.

In der Kochhitze verläuft die Einwirkung von Permanganat auf eine Lösung der Alkalisulfide wesentlich anders, als im Vorstehenden beschrieben wurde. Versetzt man eine Schwefelkaliumlösung mit einem bedeutenden Überschusse einer Lösung von übermangansaurem Kali, bringt dann die Flüssigkeit zum Kochen und sorgt dafür, dass stets ein Überschuss an Permanganat vorhanden ist, so findet man im abfiltirten Manganniederschlage nach dem Behandeln mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure kaum noch Spuren von Schwefel, und aller Schwefel findet sich in der Lösung, so gut wie vollständig, als Schwefelsäure vor. In dem vom gefällten schwefelsauren Baryt resultirenden Filtrate lässt sich auch nach anhaltender Oxydation mit chlorsaurem Kali keine Schwefelsäure mehr erhalten.

Diese Wirkungsweise des übermangansauren Kalis auf die Sulfide der Alkalien in der Siedehitze, welches schon Cloëz und Guignet[1] bekannt war, und von diesen zur Bestimmung des Schwefels im Schiesspulver etc. vorgeschlagen wurde, gibt auch Aufschluss über die Natur der Thiosäure die bei der Einwirkung in der Kälte neben der Schwefelsäure in geringen Mengen auftritt. Diese Säure wird, dem früheren nach, in der wässerigen Lösung ihrer Verbindungen durch Salzsäure in der Kochhitze nicht zerlegt, dagegen von Chlor und Permanganat in der Hitze zu Schwefelsäure oxydirt. Diesen Eigenschaften entspricht nach Fordos und Gelis[2] nur eine aus der Gruppe der Thionsäuren,

[1] Compt. rend t 46, 1110 — Journ. f. pr. Ch. 75, 175. (1)

[2] Jahresber. 1850, 265 u. 1859, 660.

nämlich die Trithionsäure. Die viel beständigere Unterschwefelsäure (Dithionsäure) erscheint ausgeschlossen, weil dieselbe, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, durch übermangansaures Kali, weder in der Kälte noch in der Kochhitze im geringsten verändert wird.

Die im Vorstehenden gewonnenen Resultate lassen sich in Kürze in Folgendem zusammenfassen:

1. Die Thiosulfate der Alkalien werden in der Kälte durch übermangansaures Kali nur in alkalischer Lösung vollständig oxydirt. Unabhängig von der Concentration der angewendeten Permanganatlösung werden auf einen Theil Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5aq$) 1·6366 Gewichttheil Kaliumpermanganat zur vollständigen Oxydation verbraucht. Der bei dem Processe sich bildende Niederschlag kann am besten durch die Formel $KH_3Mn_3O_8$ ausgedrückt werden.

2. Die Sulfite der Alkalien werden sowohl in der neutralen, als auch in der alkalischen Lösung vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Die Menge des zur Oxydation von einem Gewichtstheil Natriumsulfit (Na_2SO_3) verwendeten Permanganats ist abhängig von der Concentration der Chamäleonlösung und zwar wird umso weniger von derselben verbraucht, je verdünnter die angewendete Permanganatlösung vorliegt. Die sich bildenden Manganniederschläge haben eine wechselnde, gleichfalls von der Concentration der Chamäleonlösung, abhängige Zusammensetzung.

3, Bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Mono- und Polisulfide der Alkalien in der Kälte bilden sich: Schwefelsäure, Trithionsäure und Schwefel; in der Kochhitze wird so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure überführt.

Brünn. Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann.

Über das Arbutin.

Von **J. Habermann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Im Jahre 1875 haben H. Hlasiwetz und ich in diesen Sitzungsberichten (Bd. 71, II. Abth.) Beobachtungen über das Arbutin mitgetheilt, welche von den bis dahin gemachten Wahrnehmungen anderer Forscher insoferne erheblich verschieden waren, als wir als Spaltungsproducte des Glucosides nicht allein Glucose und Hydrochinon, sondern stets auch Methylhydrochinon, und zwar alle drei Körper bei verschiedenen Experimenten in solch unveränderten Mengenverhältnissen beobachtet hatten, dass wir uns veranlasst sahen, die bis dahin geltende Arbutinformel zu rectificiren und durch eine solche zu ersetzen, welche der neu aufgefundenen Thatsache Rechnung trug. Zu diesem Vorgehen hatten wir, wie ich meine, in Hinblick auf die zahlreichen Beobachtungen, die wir in häufiger Wiederholung der Versuche gemacht haben, ein volles Recht, trotzdem es schwer begreiflich schien, wie die Chemiker, welche sich vor uns mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt hatten, einen Körper von so auffälligen Eigenschaften, wie sie dem Methylhydrochinon zukommen, übersehen konnten. Indessen wird vielleicht schon das, was ich zunächst mittheilen werde, in dieser Richtung manche Bedenken zerstreuen und sicherlich werden die von mir neuerlich gemachten Beobachtungen, über die ich in dem späteren Theil der Abhandlung berichten werde, Manches bringen, was zur Stütze der von Hlasiwetz und mir aufgestellten Formel des Arbutins dienen kann.

In einer auf das Arbutin bezüglichen Abhandlung von A. Kawalier (diese Sitzungsberichte IX. Bd., 290,), welche die

Auffindung des Glucosides, seine Zusammensetzung etc. zum Gegenstand hat, finden sich Bemerkungen, welche hier angeführt zu werden verdienen. Auf Seite 296 heisst es: „In den Blättern der Bärentraube ist eine Substanz enthalten, die, ähnlich dem Emulsin, die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Zucker und Arctuvin (Hydrochinon) zerfallen zu machen. Aus einer Mutterlauge, aus welcher Arbutin auskrystallisirt war, liessen sich nach mehrere Wochen langem Stehen Krystalle von Arctuvin erhalten, die früher nicht nachgewiesen werden konnten.“ In den Mutterlaugen des Arbutins hat K. nach derselben Quelle Zucker und einen Stoff, das Ericolin nachgewiesen, von welchem er auf Seite 297 angibt, dass er durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt und dabei ein flüchtiges Öl liefert, welches er unter der Benennung Ericinol beschreibt und das bei der Verbrennung einen Kohlenstoffgehalt von 68·15% und einen Wasserstoffgehalt von 9·37% ergab. Der Kohlenstoffgehalt des Ericinols stimmt aber in geradezu auffälliger Weise mit demjenigen des Methylhydrochinons, dessen Formel $C_7H_8O_2$ 67·90% Kohlenstoff verlangt, während die beiden Verbindungen in ihrem Gehalt an Wasserstoff allerdings einen sehr erheblichen Unterschied zeigen. Wenn man indessen berücksichtigt, was Hlasiwetz und ich in der obcitirten Abhandlung über das Verhalten des Methylhydrochinons in wässeriger Lösung, über seine Abscheidung aus einer solchen in öligen Tröpfchen u. s. w. sagen und dies damit zusammenhält, dass K. die Kohlenstoff- Wasserstoffbestimmung des Ericinols mit 0·135 Grm. einer Substanz ausführte, von der er sagt, „dass das Öl, was zur Analyse diente, durch mehrere Tage Gelegenheit hatte Sauerstoff aufzunehmen“, dann wird man die Ansicht nicht allzu gewagt finden, dass K. unreines Methylhydrochinon in Händen hatte, und zwar, als Spaltungsproduct des Arbutins, neben Hydrochinon und Glucose.

Diese Vermuthung ist umso gerechtfertigter, als, wie ich später zeigen werde, die von dem Genannten zur Reinigung des Arbutins aufgewendeten Operationen und Reagentien allein genügen, um das Glucosid, ohne das Vorhandensein eines besonderen Fermentes, zu spalten.

Ob Kawalier dann auch bei der Spaltung des gereinigten Arbutins Ericinol beobachtete, lässt sich aus seinen Angaben mit

einiger Sicherheit nicht entnehmen, wenn man es auch vermuthen darf. Er sagt nämlich in Bezug auf das Krystallisiren des Arctuvins aus der wässerigen, mit Thierkohle behandelten Lösung auf Seite 293: „Bei langsamem Verdunsten an einem kühlen Orte setzen sich braun gefärbte, zolllange, halbzolldicke Krystalle ab. Die braune Farbe rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung her", während wir (Hl. und ich) uns über das Abscheiden des Hydrochinons folgendermassen äussern: „Die etwas gefärbte Flüssigkeit liess beim langsamen Verdunsten Krystalle anschiessen, die nach und nach ein sehr beträchtliches Volumen erreichten, und von sehr schön ausgebildeten Formen waren.

In dem Maasse aber, als die Flüssigkeit so langsam verdunstete, schied sich auch neben diesen Krystallen wieder ein bräunlich gefärbtes Öl aus" u. s. w.

Es ist nun wohl denkbar, dass auch K. diese ölige Abscheidung beobachtete, sie indessen als verunreinigende Beimengung auffasste und ihr demgemäss keine weitere Beachtung schenkte.

Ähnliche Überlegungen lassen sich an die Arbeiten von A. Strecker (Annal. d. Chem. und Pharm. 107, 228 und 118, 292) nicht knüpfen. Derselbe macht keinerlei Angaben über die Beschaffenheit der bei der Darstellung und Reinigung des Arbutins erhaltenen Mutterlaugen und auch keine über jene Laugen, welche er bei der Abscheidung und dem Umkrystallisiren des Hydrochinons erhalten hat, obwohl in letzterer Beziehung auch die Möglichkeit vorliegt, dass Strecker die Krystalle, welche er durch Ausschütteln der mit verdünnter Schwefelsäure gekochten Arbutinlösung mittelst Äther und Abdunsten des letzteren erhalten hat, für die weitere Untersuchung unmittelbar verwendete, denn er sagt auf Seite 230 (Ann. 107): „Schüttelt man die (Arbutin)-Lösung, nachdem sie längere Zeit im Kochen erhalten wurde, mit Äther und verdampft man den ätherischen Auszug, so hinterbleiben farblose Krystalle, die im Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Dieselben sind mit dem von Kawalier durch Einwirkung von Emulsin auf Arbutin erhaltenen, Arctuvin genannten Stoff identisch. Die Untersuchung ergab das interessante Resultat, dass sie nichts anderes als Hydrochinon sind, in jeder

Beziehung übereinstimmend mit dem von Wöhler aus Chinasäure und Chinon dargestellten Körper. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen" u. s. w. Es folgen nun weitere Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hydrochinons, während von einer vorherigen Reinigung mit keiner Sylbe Erwähnung geschieht. Freilich kann trotzdem die Reinigung vorgenommen worden sein und ich muss daran umso eher glauben, als ich bei meinen oft wiederholten Spaltungen den Ätherauszug in keinem Falle in einem Zustand erhielt, welcher nach der äusseren Beschaffenheit die sofortige Verwendung desselben für die Analyse etc. gestattet hätte.

Bemerkenswerth erscheinen mir einige Angaben von Zwenger und Himmelmann, welche sie in ihrer Publication „Über Chinasäure, Ericinon und Arbutin" machen. Dieselben, welche das Arbutin aus den Blättern von *Pyrola umbellata* dargestellt haben, geben auf Seite 206 an, dass sie aus dem wässerigen Auszuge nach der Behandlung desselben mit basisch-essigsaurem Blei nicht unmittelbar Krystalle des Arbutins, welches sich unter ähnlichen Verhältnissen bei der Verarbeitung der Bärentraube leicht auszuscheiden pflegt, erhalten konnten, dass die eingedampfte Masse aber stets eine, alkalische Kupferlösung leicht reducirende Substanz enthielt und dass sie einmal aus dem Syrup direct Hydrochinon erhielten, wozu sie bemerken, dass es offenbar durch freiwillige Spaltung entstanden sei. Man kann der Auffassung, dass das Hydrochinon und, zum Theil wenigstens, auch die reducirende Substanz (Glucose) hier als Spaltungsproducte des Arbutins auftreten, nur beistimmen, ohne aus dem Nichtvorhandensein einer das Methylhydrochinon andeutenden Bemerkung, irgend welche weiter gehende Schlussfolgerung machen zu dürfen; denn ein Übersehen des Methylhydrochinons erklärt sich unter obigen Verhältnissen durch seine grosse Löslichkeit im Wasser, sowie durch sein Aussehen im nicht gereinigten Zustande.

Dass indessen Zwenger und Himmelmann das Methylhydrochinon in Händen hatten, scheint mir unzweifelhaft aus dem hervorzugehen, dass sie auf Seite 205 über das Hydrochinon, respective über Uloth's Ericinon sagen: das Hydrochinon erhält man, „wenn es auch durch öftere Sublimation weiss

erhalten wurde, stets mit fremden Stoffen verunreinigt, so dass es nicht nur eine abweichende procentische Zusammensetzung, sondern selbst andere Eigenschaften zeigt. Nach Beobachtungen von Uloth färbt sich das Ericinon mit der Zeit immer dunkler, schmolz bei etwas niederer Temperatur, wie Hydrochinon und wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Da wir aber gefunden haben, dass Ericinon, welches Uloth selbst dargestellt hat, beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kochhitze, je nach der Menge Silberlösung entweder grünes Hydrochinon oder Chinon lieferte, so geht aus dieser Reaction, in Verbindung mit den anderen Eigenschaften dieses Körpers, unzweifelhaft hervor, dass das sogenannte Ericinon nur unreines Hydrochinon gewesen ist.“ Vergleicht man nun aber das Vorstehende und das, was Uloth in seiner Abhandlung über Brenzcatechin und Ericinon (Ann. d. Ch. und Pharm. 111) bezüglich Reindarstellung und Beschaffenheit des Körpers sagt, mit den von Hlasiwetz und mir über die Eigenschaften des Methylhydrochinons gemachten Angaben, welche unter Anderem besagen, dass diese Verbindung mit Eisenchlorid keine Ausscheidung des grünen Hydrochinons gibt, Silbernitrat beim Erhitzen reducirt und den Geruch des Chinons entwickelt, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das von Zwenger und Himmelmann als Hydrochinon aufgefasste Ericinon im Wesentlichen aus Methylhydrochinon bestand und dass also auch Zwenger und Himmelmann, Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon als Spaltungsproducte des Arbutins erhalten haben.

H. Schiff endlich macht in seiner ersten Abhandlung, betitelt: „Zur Constitution des Arbutins“ (Ann. d. Ch. und Pharm. 153, 247) über Darstellung, Reinigung und Spaltung des Glucosides keinerlei Angaben. Er führt an, dass ihm (zur Darstellung von Acetyl- und Benzoylderivaten etc.) „nur etwa 20 Grm. dieses kostbaren Materials zu Gebote standen“ und sagt über dieses Arbutin in seiner zweiten, 13 Jahre später erschienenen Abhandlung, welche, wie ich gleich bemerken will, die unmittelbare Veranlassung bildet, dass ich mich des Gegenstandes neuerlich bemächtigt habe, auf Seite 161 (Ann. Ch. und Pharm. 206): „das Präparat, welches zu meinen früheren Versuchen gedient hatte, verhielt sich wie eine einheitliche Substanz.“ Das Material für

seine zweite Versuchsreihe aber waren etwa 20 Grm. Rückstände, welche von einem unter Piria dargestellten Arbutinpräparat herrührten und eine fast schwarze, voluminöse, in Wasser lösliche Masse bildeten, welche durch wiederholtes Behandeln mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff, so wie durch fractionirte Krystallisation gereinigt wurden.

Ich bin bemüssigt, dies hier hervorzuheben, in Hinblick auf mancherlei Differenzen, welche sich zwischen den Beobachtungen Schiff's und meinen eigenen ergeben haben, sowie auch mit Rücksicht auf eine Bemerkung dieses Autors, welche er in seiner zweiten Abhandlung über die Qualität des Arbutins gemacht hat, welches der Untersuchung von Hlasiwetz und Habermann zu Grunde lag, und auf die ich später zurückkommen werde. Für einen Theil seiner in der zweiten Abhandlung mitgetheilten Versuche (Elementaranalyse, Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wassergehaltes) hat Schiff ein im Jahre 1870 oder 1871 bezogenes Trommsdorff'sches Präparat benützt, welches er als „sehr rein" bezeichnet und von dem er auf Seite 164 in Bezug auf die Ergebnisse der Elementaranalysen und Schmelzpunktbestimmungen verschiedener Fractionen sagt, dass sie sich (die Tabelle mit jenen Angaben), wie man sogleich ersieht „auf eine physikalisch und chemisch homogene Substanz bezieht".

Auch das von Hlasiwetz und mir vor acht Jahren benützte „schöne, ganz reine Präparat" war von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und wir kamen demnach nicht in die Lage, Beobachtungen über die bei der Darstellung des Rohpräparates erzielten Mutterlaugen zu machen, was auch in unserem Falle ganz bedeutungslos ist, weil die Spaltung des Arbutins uns unmittelbar zur Auffindung des Methylhydrochinons als drittes Spaltungsproduct geführt hat. Da uns das Arbutin ursprünglich allein das Material für die Darstellung des Hydrochinons bilden sollte, so wäre es begreiflich, wenn wir die Spaltung mit dem Trommsdorff'schen Präparat ohne vorherige Reinigung auch dann noch ausgeführt hätten, wenn dasselbe weniger schön und rein gewesen wäre, als es in Wirklichkeit war. Für bestimmte Zwecke wurde überdies das Arbutin durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Wie übrigens die von uns (Hl. und Hb.) seiner Zeit mitgetheilten Beobachtungen beweisen, hatten wir auch gar keinen Grund an der Reinheit unseres Arbutins zu zweifeln und es war mir eine Überraschung neben den mancherlei Bemerkungen, welche H. Schiff in seiner zweiten Publication über die Constitution des Arbutins gegen unsere Arbeit vorbrachte, auch die Vermuthung zu finden, dass das von uns benützte Präparat vielleicht eine zweite Krystallisation von einer grösseren Arbutindarstellung war. Diese Vermuthung und ebenso die Thatsache, dass Fittig in seinem Grundriss der organischen Chemie die Ansicht ausspricht, das Arbutin möchte zuweilen Methylarbutin beigemengt enthalten und dass Schiff und A. Michael zu derselben Vorstellung gelangten, hätten mich nicht bestimmen können, auf den Gegenstand noch einmal zurückzukommen. Denn der Vermuthung des ersteren wird es genügen, die in allen Details klaren Angaben unserer Abhandlung entgegenzuhalten, und die Gründe, welche den Ansichten von Fittig und Michael zur Stütze dienen, sind mir zur Stunde unbekannt, trotz der Publication des Letztgenannten über die Synthese des Methylarbutins. (Berl. Berichte 14, 2097.) Aus diesem Aufsatze will ich nur hervorheben, dass Michael das zu dieser Synthese erforderliche Methylhydrochinon aus Arbutin, wie er ausdrücklich hervorhebt, genau nach der von uns gegebenen Vorschrift dargestellt hat, also einen sehr wesentlichen Theil unserer Angaben bestätigt fand, während er beobachtete, dass der Schmelzpunkt des Methylarbutins nicht, wie Schiff angegeben hat (Berl. Bericht 15, 1842), bei 175 oder bei 142, sondern bei 169° liegt, dass sein synthetisch gewonnenes Methylarbutin durch Eisenchlorid nicht gebläut wird, während Schiff diese Färbung für alle seine Fractionen nachgewiesen hat. Nach diesen Ausführungen ist es schwer verständlich, wenn Michael dann sagt: „Die Eigenschaften (welche ?) des Methylhydrochinons scheinen mir entschieden für die Auffassung zu sprechen, dass das Arbutin ein Gemenge von Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosiden bildet.“

Bevor ich nun dazu übergehe, dasjenige zu besprechen, was sonst noch gegen die Arbeit von Hlasiwetz und Habermann vorgebracht wurde, um daran die Ergebnisse meiner Untersuchung zu knüpfen, will ich das im Vorstehenden Gesagte in dem

Hinweise zusammenfassen, dass bis zu dem durch jene Arbeit erbrachten Nachweise, dass das Methylhydrochinon neben Hydrochinon und Glucose ein normales Spaltungsproduct des Arbutins bildet, drei Untersuchungen vorlagen, welche sich mit der Spaltung des Arbutins befassten und dass es zum Mindesten wahrscheinlich ist, dass in zwei Fällen nicht zwei, sondern drei Spaltungsproducte des Glucosides, nämlich ausser Glucose und Hydrochinon auch noch Methylhydrochinon erhalten wurden.

Wie schon den bisherigen Ausführungen entnommen werden kann, ist es vor allem H. Schiff, welcher gegen die Arbutinformel $C_{25}H_{34}O_{14}$ und die damit verknüpfte Ansicht, dass das Arbutin bei der Spaltung durch Emulsin oder verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$C_{25}H_{34}O_{14} + 2H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2 + 2C_6H_{12}O_6$$

zerfällt, einen durch mancherlei Gründe gestützten Widerspruch erhebt.

Diese Gründe aber sind etwa die Folgenden:

1. Vor der Untersuchung von Hl. und Hb. wurden bei sämmtlichen Analysen Werthe gefunden, welche im Kohlenstoffgehalt um 1—1·5% von dem durch die neu aufgestellte Formel verlangten differiren, während selbst die von Hl. und Hb. mitgetheilten Beleganalysen keine vollständige Übereinstimmung mit den Formelwerthen zeigen.

2. Die von Hl. und Hb. aufgestellte Spaltungsgleichung enthält die sogleich in die Augen springende Anomalie, dass zur Bildung von vier Molekülen Spaltungsproducte nicht drei, sondern nur zwei Moleküle Wasser assimilirt wurden.

3. Die sämmtlichen von Schiff neuerlich untersuchten Arbutinfractionen kennzeichnen sich durch zweifache Schmelzpunkte als Gemische.

4. Dafür spricht auch die procentische Zusammensetzung dieser Fractionen und

5. Die wechselnden Mengen an Hydrochinon und Methylhydrochinon, welche bei der Spaltung von mehreren Fractionen erhalten wurden.

Man ersieht aus diesen fünf Punkten, welche das Wesentlichste der zweiten Schiff'schen Publication mit ziemlicher Genauigkeit wiedergeben, dass die Gründe gerade nicht mit zwingender Gewalt gegen die von Hl. und Hb. aufgestellte Arbutinformel etc. sprechen und ich glaube auch in der Lage zu sein, ihr Gewicht noch erheblich vermindern zu können, wobei ich gleich darauf hinweisen will, dass nur ein Theil des von Schiff Vorgebrachten auf experimenteller Grundlage ruht, der andere Theil aber dergleichen entbehrt. Und diesem letzteren will ich mich zunächst zuwenden.

In sehr nachdrücklicher Weise wird von Schiff die Zersetzungsgleichung

$$C_{25}H_{34}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2$$

als anomal bezeichnet, weil nach derselben zur Bildung von vier Spaltungsmolekülen nur zwei Moleküle Wasser beansprucht werden.

Mir ist dieser Einwand schwer verständlich und zwar sowohl im Hinblick auf allgemein bekannte Thatsachen, als auch mit Rücksicht auf unsere dermaligen Kenntnisse über die Glucoside und die herrschenden theoretischen Anschauungen. Ich will darauf hinweisen, dass z. B. die Zersetzungsgleichung für das Amygdalin, wie sie sich seit Liebig's und Wöhler's Untersuchung über das Glucosid in allen Büchern, das neue ausgezeichnete Handbuch von Beilstein nicht ausgenommen, findet, der obigen Gleichung ganz analog ist:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6.$$

Man wird dagegen nicht einwenden können, dass das Amygdalin zu den wenig zahlreichen stickstoffhaltigen Glucosiden gehört und ihm schon dadurch eine Ausnahmsstellung zukommt. Denn, um in der alphabetischen Reihenfolge der Glucoside nicht weiter zu suchen, kann ich darauf die Aufmerksamkeit lenken, dass ein Molekül des stickstofffreien Apiïns, $C_{27}H_{32}O_{16}$, unter Bindung von ein Molekül Wasser, in zwei Moleküle Glucose und ein Molekül Apigenin zerfällt, d. h. es wurden zur Bildung von drei Molekülen der Zersetzungsstoffe ein und nicht zwei Moleküle Wasser verbraucht, wie es nach Schiff sein sollte.

Geht man die Glucoside überhaupt nach den für sie aufgestellten Zersetzungsgleichungen durch, wie ich dies nach Beilstein's Handbuch gethan habe, dann begreift man erst recht nicht, worin die Regel, dass bei den Glucosiden für n Moleküle Zersetzungsproducte, $(n-1)$ Moleküle Wasser gebunden werden, begründet sein soll, denn von etwa 53 Glucosiden, über die sich in jenem Buche in dem Abschnitte „Glucoside" Zersetzungsgleichungen finden, fügen sich 29 jener Forderung nicht. Und dieses Zahlenverhältniss wird sich, wie ich meine, bei fortgesetzter Untersuchung der in Rede stehenden Körpergruppe, welche nach unseren heutigen Erfahrungen eine überaus bunte Gesellschaft bilden, noch wesentlich zu Ungunsten der früher ausgedrückten Norm ändern. Aber auch, wenn wir die Kenntnisse berücksichtigen, welche wir bezüglich jener Substanzen besitzen, über deren Stellung im chemischen System schon heute kein Zweifel besteht, lässt sich nicht behaupten, dass jene Regel allgemeine Geltung haben muss. Sie gilt, ohne Frage, bei der Zersetzung der einfachen und gemischten Äther der Fettreihe durch verdünnte Schwefelsäure, wie z. B.

$$(C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_2H_5.OH \text{ (Erlenmayer Z. 1868, 343)}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O + H_2O = C_2H_5.OH + C_3H_7.OH \text{ (Eltekow)}.$$

Sie wird gewiss vollkommen richtig sein für die analogen Glycol- und Glycerinverbindungen. Aber diese Regel gilt nicht mehr für die Zersetzung der Acetale und voraussichtlich auch nicht für die Zersetzung der den letzteren analogen Ketonverbindungen. Für die Acetale geben Beilstein (siehe dessen Handbuch, 239) und Würtz (ebendaselbst) an, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen in Aldehyde und Essigäther und man kann den hiebei stattfindenden Vorgang wohl durch die Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C(OC_2H_5)_2\\|\\H\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\C{=}O\\|\\H\end{matrix} + 2C_2H_5.OH \qquad 1.$$

$$C_2H_5.OH + C_2H_4O_2 = C_2H_5.C_2H_3O_2 + H_2O \qquad 2.$$

Nach der ersten Gleichung wird beim Zerfallen der Acetale ein Molekül Wasser gebunden und es entstehen drei Moleküle Zersetzungsproducte. Gerade aber das Verhalten der Acetale muss ein besonderes Interesse für die Zersetzung der Glucoside beanspruchen, wenn man bedenkt, dass die Glucose nach der Auffassung von Fittig (Festschrift, Tübingen, L. F. Fues 1871) als ein Aldehydalkohol oder nach V. Meyer (Berl. Berichte 13, 2344) und Th. Zinke (Ann. d. Chem. und Pharm. 216, 286) als ein Ketonalkohol anzusehen ist. Nun wird jedoch vom theoretischen Standpunkte wohl nichts dagegen eingewendet werden können, hinter manchen Glucosiden den Acetalen analoge Verbindungen von Glucosen, Saccharosen mit aromatischen Substanzen zu vermuthen und es erweiset sich somit der, von Schiff gegen die von Hl. und Hb. aufgestellte Zersetzungsgleichung des Arbutins erhobene Einwand der Anomalie in jeder Richtung als unbegründet.

Indem ich mich nun jenen Punkten des früher angegebenen Resumés zuwende, welche auf einer experimentellen Grundlage ruhen, will ich vor Allem genauen Aufschluss über den Ursprung und die Reinigung des Materials geben, welches ich bei all den Untersuchungen verwendet habe, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Das Arbutin (150 Grm.) habe ich von Herrn H. Trommsdorff bezogen und wurde mir dasselbe, über meinen Wunsch, in nicht gereinigtem Zustande nebst einer Menge (200 Grm.) eingedickter Mutterlauge übermittelt. Herr Trommsdorff hatte die grosse Freundlichkeit, die Sendung mit folgender Mittheilung zu begleiten: „Ich sende Ihnen 150 Grm. Arbutin, welches zuerst auskrystallisirt ist und 200 Grm. einer krystallinischen Masse, wie sie erhalten wurde, nachdem die von der ersten und Hauptkrystallisation abfiltrirte Lauge zur Syrupdicke abgedampft worden war. Nach mehrwöchentlichem Stehen ist dieselbe jetzt zu diesem Krystallbrei erstarrt, wozu ich bemerke, dass der Brei durch gelindes Abpressen von der noch weiter bleibenden Mutterlauge befreit worden ist. In Bezug auf die relativen Mengen, in welchen die beiden Producte erhalten wurden, theile ich Ihnen mit, dass auf 105 Grm. der rohen Krystalle 50 Theile der breiförmigen Masse erhalten wurden.“

Ich habe bis jetzt nur die rohen Krystalle verarbeitet und es ist somit constatirt, dass das für das Weitere verwendete Material eine erste Krystallisation und das Hauptproduct von einer grösseren Arbutinbereitung bildet.

Was aber die Beschaffenheit dieser Substanz anbelangt, so bildete dieselbe eine, wenig bräunlich gefärbte, deutlich krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht und vollständig zu einer gefärbten Flüssigkeit löste. Zur Reinigung des Körpers wurde, nach verschiedenen Versuchen, welche im Wesentlichen darauf gerichtet waren, die Anwendung von Blutkohle auf das kleinste Mass einzuschränken, Bleiacetat und Schwefelwasserstoff aber ganz auszuschliessen, das folgende Verfahren eingehalten: 50 Grm. des Präparates wurden zerrieben und in einem Kochkolben am Rückflusskühler mit einer zur vollständigen Lösung ausreichenden Menge Amylalkohol von 127·5 bis 129° Siedepunkt, so lange gekocht, bis sich alles gelöst hatte, was in relativ kurzer Zeit erfolgt war. Die ganz klare, hell gelblich braun gefärbte Lösung wurde siedend heiss mittelst eines Faltenfilters und unter Anwendung eines Dampfbadtrichters möglichst rasch filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich die Substanz als krümliche Krystallmasse sofort nach beginnender Abkühlung rasch aus und wenn die Abkühlung vollendet war, nahm die Krystallisation nicht mehr wesentlich zu. Die krystallinische Ausscheidung wurde nach mehrstündigem Stehen mit einem Pistill zu einem Brei zerrieben und die Mutterlauge von den festen Antheilen durch Filtration mittelst Leinwandfilterchen und Wasserluftpumpe getrennt, der Filterrückstand in Leinwand und Filterpapier eingeschlagen, in einer Spindelpresse kräftig gepresst und mit dem Presskuchen das Auflösen in Amylalkohol, Filtriren etc. einmal wiederholt. Der sodann resultirende Presskuchen wurde nun durch Auflösen in heissem Wasser, mässig langes Kochen der Lösung mit geringen Mengen Thierkohle und fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt und in systematischer Weise fractionirt krystallisirt. Erhalten wurden vier Fractionen und ein relativ geringfügiger Rest einer gelbbraun gefärbten, krystallinisch erstarrenden Mutterlauge, in welcher Zucker nachgewiesen werden konnte.

Genau in derselben Weise und mit dem gleichen Erfolge wurde das restliche Roharbutin in einer zweiten Operation gereinigt.

Die ersten Fractionen, welche in beiden Fällen die weitaus reichsten waren, krystallisirten, wie alle andern Fractionen aus den wässerigen Lösungen in zwei bis drei Centimeter langen, wawellitartig oder büschelförmig gruppirten, rein weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche ein durchaus gleichartiges Aussehen hatten und auch unter dem Mikroskop keinerlei Verschiedenartigkeit erkennen liessen. Alle Fractionen wurden in wässeriger Lösung durch Eisenchloridlösung blau gefärbt, kurz alle Fractionen hatten nicht allein das Aussehen homogener Substanzen, sondern sie hatten alle das Aussehen und Verhalten des Arbutins, wie es von Kawalier und anderen Forschern beschrieben wurde.

Mit diesem Material habe ich, wie gesagt, die Versuche ausgeführt, welche ich im Folgenden beschreiben, vorher jedoch bemerken will, dass beim Abdestilliren des Amylalkohols im Vacuo und auf dem Wasserbade, von den diesbezüglichen Mutterlaugen, eine geringe Menge eines bräunlich gelb gefärbten Rückstandes hinterblieb, welcher krystallinisch erstarrte, der sich in Wasser leicht und vollständig löste und in dem sich ausser einem Rest von Arbutin mittelst der Trommer'schen Probe, Zucker, aber nicht mit Sicherheit, Hydrochinon oder Methylhydrochinon nachweisen liess.

Krystallwasser. Aus der Formel, welche Kawalier für das lufttrockene und für das bei 100° getrocknete Arbutin aufstellt, berechnet sich der Gehalt an Krystallwasser zu 4·69%; aus der von Strecker aufgestellten hingegen zu 3·2%. Zwenger und Himmelmann fanden einmal 2·99%; bei Krystallen einer zweiten Darstellung hingegen bei zwei Bestimmungen 11·31 und 11·58% bei 100° vertreibbares Krystallwasser. Schiff fand, nach seiner zweiten Abhandlung, den Gehalt an Krystallwasser für sieben Fractionen zwischen 2·10 und 4·80 liegend und im Mittel zu 3·78%. Er bemerkt hiezu, dass es nicht ganz leicht ist, Arbutin von constantem Wassergehalt zu bekommen, so wie, dass das Arbutin auch im festen Zustande für die Feuchtigkeit der Luft sehr empfindlich ist.

Ich habe den Krystallwassergehalt der lufttrockenen Substanz durch Trocknen bei 100° im Vacuo in dem von mir vor einiger Zeit construirten Trockenapparat (Verhandl. des naturforschenden Vereines in Brünn, 16. Bd.) bestimmt und bei den verschiedenen Fractionen die folgenden Procentzahlen erhalten: 2·29, 3·24, 3·08, 1·92, 2·29, 2·46, d. i. im Mittel 2·55%.

Schon bei der in Gemeinschaft mit Hlasiwetz ausgeführten Untersuchung hatten wir beobachtet, dass das Arbutin ziemlich hygroskopisch ist. Doch damals haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Im Hinblick darauf, dass Schiff in besonderer Weise hervorhebt, dass wir nur bei recht sorgfältig ausgeführter (oder, wie es hätte heissen sollen, recht sorgfältig vorbereiteter) Analyse die verlangten Zahlen gefunden haben, schien es mir nothwendig, auch diese Eigenschaft genauer zu studiren, wozu mich dann noch weiter die nicht unerheblichen Differenzen in den Angaben über den Krystallwassergehalt bestimmten.

Um über die Hygroskopicität des Arbutins ins Klare zu kommen, wurden beim 1. Versuch 0·3942 Grm. der lufttrockenen Substanz in einem doppeltglasirten Porcellanschiffchen von bekanntem Gewichte abgewogen, das Ganze im Vacuo bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gewogen; sodann an einem staubfreien Orte der Zimmerluft ausgesetzt, nach längerer Zeit gewogen, wieder getrocknet und gewogen, u. s. w.; kurz gesagt, es wurde abwechselnd das Gewicht der bei 100° getrockneten und der mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz bestimmt. Die Dauer der Einwirkung der feuchten Luft auf das Arbutin war verschieden; sie schwankte zwischen 8 Stunden und 5 Tagen, ohne dass dadurch das Resultat beeinflusst worden wäre. Die beobachteten Gewichte sind die folgenden:

1. Versuch. Gewicht der lufttrockenen Substanz sammt Schiffchen 7·2887 Grm.

Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz	Gewicht der mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz
7·2790 Grm.	7·2903 Grm. Nach 14stündigem Stehen in der Zimmerluft.
	7·2904 Grm. Nach weiteren 8 Stunden.
	7·2904 Grm. Nach weiteren 16 Stunden.

2. Versuch. Gewicht der lufttrockenen Substanz sammt Schiffchen 7·2717 Grm.

Gewicht der	
bei 100° getrockneten Substanz	mit Feuchtigkeit beladenen Substanz
7·2626 Grm.	7·2738 Grm. nach 48stündigem Stehen in der Zimmerluft.
7·2610 Grm.	7·2740 Grm. nach weiteren 72 Stunden.

Die Menge der beim zweiten Versuche angewendeten lufttrockenen Substanz betrug 0·3783 Grm.

Aus diesen Zahlenwerthen lässt sich das Folgende berechnen: Bei dem ersten Versuche erlitt die lufttrockene Substanz durch das Trocknen bei 100° einen Verlust von 2·46%, während die Gewichtszunahme durch Absorption der Feuchtigkeit der Zimmerluft 2·89% betrug. Beim zweiten Versuch wurde ein Trockenverlust von 2·82% und eine Gewichtszunahme von 2·91% constatirt. Ein Vergleich dieser Zahlen ergibt das gewiss interessante Resultat, dass das Arbutin nach dem Trocknen bei 100° im Vacuo, beim Stehen in der Zimmerluft sein Gewicht durch Absorption von Feuchtigkeit um dieselbe Grösse vermehrt, als es beim Trocknen durch Wasserabgabe verloren hatte.

Der Gehalt an Krystallwasser aber ergibt sich nach den bei der Absorbtion der Feuchtigkeit erhaltenen Zahlen zu

2·90% während die Formel $C_{25}H_{34}O_{14} + H_2O$
3·12% und die Formel $C_{12}H_{16}O_7 + {}^1/_2H_2O$
3·20% Krystallwasser verlangen.

Die Zahl 2·90 stimmt sehr gut mit dem einen der von Zwenger und Himmelmann beobachteten Krystallwassergehalte (2·99%), weicht indessen nicht unerheblich von dem von der Formel verlangten Werth (3·12%) und noch stärker von der durch Trocknen erhaltenen Zahl (2·55%) ab. Alle diese Umstände scheinen mir zu beweisen, dass man es im Arbutin mit einer Substanz zu thun, welche im krystallwasserfreien Zustand ebenso begierig Feuchtigkeit der Luft entzieht, als sie im krystallwasserhaltenden Wasser an die mit Feuchtigkeit nicht gesättigte Luft, und zwar nach deren Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur

wechselnde Mengen Krystallwasser abgibt. Es steht diese letztere Anschauung im völligen Einklange mit der Beobachtung Kawaliers, welche dahin geht, dass die Krystalle des lufttrockenen Arbutins Wasser abgeben, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Selbstverständlich beziehen sich die mitgetheilten Beobachtungen auf verschiedene Fractionen.

Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur.

Nach einer von Kawalier gemachten Bemerkung (Seite 292) verliert das bei 100° getrocknete Arbutin durch Erhitzen bis zum Schmelzen nichts mehr an Gewicht. Strecker hat eine für die Elementaranalyse bestimmte Menge von Arbutin bei 170° geschmolzen und bei der Analyse für den Kohlenstoff eine Zahl gefunden, welche um 0·6% grösser ist als die von einer bei 100° getrockneten Substanz herrührende und sich derjenigen erheblich nähert, welche die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ verlangt. Nach den Angaben von H. Schiff endlich (Berl. Berichte 14, 302) erleidet Arbutin beim Erhitzen keine Spaltung.

Mit diesen Angaben lassen sich die Beobachtungen, welche ich über das Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur gemacht habe, nur zum geringsten Theil in Einklang bringen und theile ich darum die diesbezüglichen Versuche mit allen Details mit.

1. Versuch. Eine gewogene Menge Arbutin, der ersten Fraction angehörig, wurde in einem Platinschiffchen zunächst bei 100° im Vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann in einem gewöhnlichen Luftbade aus Kupfer, das in einem mit Glasthüre versehenen Holzkästchen untergebracht war, bei einer Temperatur von durchschnittlich 147° erwärmt. Die Temperatur schwankte nur innerhalb weniger Grade und war nur ein einziges Mal und zwar gleich zu Beginn des Experimentes während kurzer Zeit auf 164° gestiegen.

Das Platinschiffchen stand im Trockenschrank auf einer Glasplatte, möglichst nahe an dem Thermometergefäss. Das Thermometer war ein gewöhnliches von Grad zu Grad getheiltes Luftbadthermometer. Über den Verlauf des Versuches kann ich

die folgenden Zahlenwerthe und sonstigen Wahrnehmungen mittheilen:

Gewicht des leeren Platinschiffchens	8·2367 Grm
Gewicht des Platinschiffchens + der lufttrocknen Substanz	8·5489 „
Gewicht des Platinschiffchens + b. 100° getrockneter Substanz	8·5429 „
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem Erwärmen, 1. Wägung	8·5266 „
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 2. Wägung . .	8·4869 „
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 3. Wägung . .	8·4672 „
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 4. Wägung . .	8·4508 „
Gewicht des Schiffchens + der Substanz nach dem neuerlichen Erwärmen, 5. Wägung . .	8·4390 „

Beim Öffnen des noch heissen Trockenschrankes konnte das Entweichen von, die Schleimhaut der Augen reizenden Dämpfen wiederholt wahrgenommen werden, während die Substanz selbst schon nach dem ersten Erhitzen vollständig geschmolzen war und nach dem Erkalten eine schwach gelb gefärbte, vollständig amorphe, etwas rissige Masse bildete, welche durch das fortgesetzte Erwärmen, wenigstens dem Anscheine nach, zähflüssiger wurde, sich bei der dritten Wägung um eine Nuance stärker gebräunt zeigte und nach der fünften Erwärmung merklich stärker gefärbt war.

Der Rückstand zeigte sich in Wasser mit hellbrauner Farbe löslich, die Lösung hatte einen schwach bitteren Geschmack und wirkte überaus energisch reducirend auf alkalische Kupferoxydlösung. Beim freiwilligen Verdunsten trocknet sie gummiartig ein, und der Rückstand zeigt keine Spur einer Krystallbildung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Körper Glucosan oder vielleicht auch ein Gemenge dieser Verbindung mit Levulosan repräsentirt. Auf das letztere scheint die grosse Hygroskopicität des beim Erwärmen erhaltenen Rückstandes hinzudeuten. Ver-

gleicht man nun aber das bei der fünften Wägung erhaltene Gewicht mit jenem, welches nach dem Trocknen bei 100° beobachtet wurde, so ergibt sich eine durch das Erhitzen über 100° bedingte Gewichtsabnahme von 0·1039 Grm. oder von 33·92% der bei 100° getrockneten Substanz. Bei dem vorstehenden, wie bei dem folgenden Versuche wurde das Erhitzen zwischen je zwei Wägungen durch 6 bis 7 Stunden fortgesetzt.

2. Versuch. Derselbe wurde im Allgemeinen in ganz analoger Weise, wie der eben geschilderte ausgeführt und bestanden die Abweichungen darin, dass nicht das bisher gebrauchte, sondern ein anderes, dem früheren ganz ähnliches Thermometer zur Verwendung kam, und dass die Temperatur nur für kurze Zeit auf 147° stieg und sonst fast stets innerhalb der Grenzen 133 bis 136° schwankte.

Gewicht des leeren Platinschiffchens	8·2367 Grm.
Gewicht des Schiffchens + d. lufttrocknen Substanz	8·5686 „
Gewicht des Schiffchens + der bei 100° getrockneten Substanz	8·5600 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° (133—136°) erhitzten Substanz, 1. Wägung	8·5556 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° erhitzten Substanz, 2. Wägung	8·5413 „
Gewicht des Schiffchens + d. über 100° erhitzten Substanz, 3. Wägung	8·5244 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 4. Wägung	8·5090 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 5. Wägung	8·4903 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 6. Wägung	8·4735 „
Gewicht des Schiffchens + der erhitzten Substanz, 7. Wägung	8·4657 „

Nach dem ersten Erhitzen war die Substanz vollständig geschmolzen und bildete nach dem Erkalten eine völlig amorphe, durchsichtige und ganz farblose Masse. Bei der vierten Wägung zeigte sie sich schwach gelb gefärbt und erst nach siebenmaligem Erhitzen hatte sie die Farbe von gewöhnlichem, gelbem Candis-

zucker angenommen. Die Gewichtabnahme aber betrug in Bezug auf das Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz 0·0943 Grm. oder 29·14%. Beim Öffnen des Trockenschrankes glaube ich den Gerneh nach Methylhydrochinon wiederholt wahrgenommen zu haben. Der amorphe Rückstand erwies sich als, zum grössten Theile unlöslich in absolutem Alkohol, quoll beim längeren Stehen in Berührung damit in einem ungenügend verschlossenen Gefässe auf, verlor seine Durchsichtigkeit und bildete nach tagelangem Verweilen unter den angegebenen Umständen eine schmutzigweisse, gequollene und zerklüftete Masse, welche sich von den Wänden des Schiffchens loslöste. Die so veränderte Substanz wurde nach dem Abgiessen des Alkohols ziemlich rasch schmierig und scheint sehr hygroskopisch. Ich gedenke dieses ziemlich auffällige Verhalten des Rückstandes (Glucosan) gegen absoluten Alkohol genauer zu prüfen.

3. Versuch. Um die im Vorstehenden beschriebenen Veränderungen des Arbutins besser verfolgen zu können, habe ich eine gewisse Menge desselben, nach der Beseitigung des Krystallwassers in einem kleinen Retörtchen im Ölbade bei allmälig steigender Temperatur, welche schliesslich 162° erreichte, durch mehrere Stunden erhitzt. Der Körper sinterte und schmolz allmälig und bildete schliesslich eine bräunlichgelb gefärbte Masse, welche nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wurde.

Nach dem Abdestilliren des Äthers und dem Abdunsten der letzten Antheile desselben, hinterblieb eine nicht gerade sehr reichliche, aber immerhin bemerkenswerthe Menge eines krystallinischen Rückstandes, welcher ausser den ziemlich charakteristichen Formen des Hydrochinons auch blättchenförmige Krystalle von der Gestalt derjenigen des Methylhydrochinons erkennen liess, welche als solche auch daran erkannt werden konnten, dass sie sich im Gegensatze zu den nadelförmigen Krystallen des Hydrochinons in Benzol von gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit lösten. Die von der ätherischen getrennte, wässerige Lösung reducirte alkalische Kupferoxydlösung.

4. Versuch. Ganz reines Arbutin in der Menge von etwa 1 Grm. wurde ohne vorherige Trocknung in einem kleinen Retörtchen der trockenen Destillation unterworfen, wobei die

Mündung des Retortenhalses unter das Wasser einer mit diesem gefüllten kleinen Vorlage tauchte.

Die Substanz schmolz ohne sich zu färben unter Entwickelung von Wasserdämpfen, welchen sehr bald Dämpfe folgten, die sich im Retortenhalse zu einem hellgelben Öle verdichteten, das, in relativ reichlicher Menge auftretend, zum Theile im Halse des Retörtchens zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrte, welche in Wasser leicht löslich war. Gleichzeitig färbte sich der Inhalt des Retörtchens immer dunkler und ging schliesslich unter starkem Aufschäumen in einen schwarzen, kohligen Rückstand über. Nach beendigter Destillation wurde das im Retortenhalse festgewordene mittelst des Wassers der Vorlage in Lösung gebracht und diese Lösung mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt.

Die ätherische, von der wässerigen Lösung hierauf mittelst Scheidetrichter getrennt und durch ein kleines, trocknes Filterchen filtrirt, hinterliess nach Beseitigen des Äthers einen reichlichen, krystallinischen, von einem öligen Antheile durchtränkten Rückstand, welcher den charakteristischen Geruch der Producte der trockenen Destillation des Zuckers zeigte und von dem sich ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol mit Leichtigkeit löste, während ein anderer, sehr wenig gefärbter Antheil ungelösst hinterblieb. Dieser in Benzol unlösliche Rest, durch Abdrücken zwischen Filterpapier und Abdunsten an der Luft vom Benzol befreit, löste sich leicht in Wasser und gab, mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid versetzt und bis zum Auftreten des Chinongeruches erwärmt, nach dem Abkühlen eine reichliche Ausscheidung der charakteristischen, metallglänzenden Nadeln von Chinhydron. Besser noch gelang die Darstellung des letzteren, wenn eine mit Eisenchlorid oxydirte Lösung des obigen Rückstandes nach dem Erkalten mit einer nicht veränderten wässerigen Lösung desselben zusammengebracht wurde. Durch diese Reaction aber ist der in Benzol unlösliche Antheil des Ätherauszuges als Hydrochinon sichergestellt.

Die Benzollösung hinterliess nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen blätterig krystallinischen Rückstand, welcher von einer gelben, nach verbranntem Zucker riechenden Lauge durchtränkt war. Zur Beseitigung der letzteren wurde der

Rückstand mit wenig Wasser gelöst und die Lösung durch ein kleines, nasses Filterchen filtrirt, wobei ein klares und fast farbloses Filtrat resultirte, welches beim Verdunsten des Wassers theils am Boden und theils an der Oberfläche ein Öl genau unter jenen Umständen absonderte, welche ich beim Abdunsten einer wässerigen Lösung von Methylhydrochinon stets beobachtet habe, und, wie stets in dem letzterem Falle, erstarrte das Öl nach dem vollständigen Verdunsten des Wassers zu einer weichen, blätterig krystallinischen Masse. Die wässerige Lösung dieser krystallinischen Substanz gab mit Eisenchlorid keine Chinhydronkrystalle, reducirte aber beim Erwärmen Silbernitratlösung unter Entwicklung des Geruches von Chinon und unter Abscheidung des Silbers, theils in Form von Flocken, theils als Spiegel. Es zeigte also die Substanz bei allen diesen Reactionen das Verhalten des Methylhydrochinons, mit dem sie unfraglich identisch ist. Als weitere Folge aber ergibt sich aus dieser Thatsache, dass das von Uloth bei der trockenen Destillation der Abdampfrückstände wässeriger Auszüge verschiedener Pflanzen der Familie der Ericineen erhaltene „Ericinon“ (Ann. d. Chem. und Pharm. 111, 222), nicht, wie Zwenger und Himmelmann als unzweifelhaft angeben, Hydrochinon, sondern, wie ich das bereits an einer früheren Stelle ausgesprochen habe, ein Gemenge von Hydrochinon und Methylhydrochinon gewesen ist.

In seinem ganzen Verhalten gegen höhere Temperatur aber zeigt das von mir untersuchte Arbutin, entgegen den von Schiff an seinem Präparat gemachten Wahrnehmungen, grosse Ähnlichkeit mit Äsculin, Salicin etc., d. h. es zerfällt hiebei gleich diesen und liefert gut charakterisirte Spaltungsproducte nämlich Glucosan, Hydrochinon und Methylhydrochinon.

Diese Verschiedenheiten in den Beobachtungen verschiedener Experimentatoren lassen, wenn man die Richtigkeit mancher Beobachtungen nicht anzweifeln will, die Annahme Schiff's gerechtfertigt erscheinen, dass es mehrere Arbutine pflanzlichen Ursprunges geben muss.

Darauf deutet auch die früher erwähnte Angabe Streckers hin, welcher bei der Verbrennung eines bei 170° geschmolzenen Arbutins einen Kohlenstoffgehalt fand, welcher denjenigen, den die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ verlangt, erheblich übersteigt, während eine

bei 100° getrocknete Probe diesen Gehalt nicht erreicht, ich aber im Vorstehenden gezeigt habe, dass mein Präparat schon weit unter 170° continuirlich Hydrochinon und Methylhydrochinon verliert und schliesslich Glucosan zurückbleibt, dessen Kohlenstoffgehalt wesentlich geringer ist als der von der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ verlangte.

Schmelzpunkt. Gewisse Unregelmässigkeiten, welche man bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Arbutins beobachtet hat, bilden einen Hauptstützpunkt der Ansicht, dass das von Hlasiwetz und Habermann untersuchte Arbutin ein Gemenge gewesen sei. Ich habe in Folge dessen diese Eigenschaft des Glucosides mit aller Sorgfalt studirt und will in dem Folgenden alle darauf bezüglichen Wahrnehmungen mittheilen.

Das von mir verwendete Geisler'sche Thermometer mit Milchglasscala und Theilung von 90 bis 210° C. zeigte den Siedepunkt um einige Zehntelgrade zu hoch liegend. Ich habe diesen Fehler indessen, aus Gründen, welche sich aus meinen Mittheilungen von selbst ergeben werden, nicht weiter berücksichtigt.

Das zur Schmelzpunktbestimmung eingehaltene Verfahren, war von dem gewöhnlich beobachteten in keiner Weise verschieden, d. h. die fein zerriebene und bei 100° im Vacuo getrocknete Substanz wurde in ein capillares Röhrchen an dem trichterförmig erweiterten Ende eingefüllt, durch Klopfen etc. an das andere in eine haarfeine Spitze ausgezogene Ende gefördert, diese Spitze zugeschmolzen, das Röhrchen an das Thermometer so befestigt, dass der die Substanz enthaltende Theil desselben das Thermometergefäss berührte und das Ganze in einem Ölbad bei sehr allmälig gesteigerter Temperatur erhitzt.

Die bei den einzelnen Versuchen gemachten Beobachtungen sind die folgenden:

1. Versuch. Verwendet wurde eine bei der Reinigung des Arbutins erzielte erste Fraction.

Die Substanz war bei 143·5° zum allergrössten Theil zu einem farblosen Öle geschmolzen, welches indessen selbst bei 147° eine wolkige Trübung erkennen liess.

Nach dem völligen Erkalten und auch noch vier Stunden später, hatte der Inhalt des Röhrchens das Aussehen von

ungefärbtem, durchsichtigem, stellenweise etwas getrübtem Glase und dieses Aussehen blieb beim neuerlichen Erhitzen bis nahe an 128° fast ungeändert.

Bei dieser Temperatur wurde die Substanz sehr rasch undurchsichtig, allem Anscheine nach krystallinisch und bildete den äusseren Eigenschaften nach ein homogenes Ganzes. Das Schmelzen trat bei diesem zweiten Erhitzen indessen erst bei etwa 160° ein und war bei 161·5 vollendet. Abermals auf die Zimmertemperatur abgekühlt, war die Substanz auch nach 18 Stunden noch glasartig und durchsichtig, trübte sich beim neuerlichen Erhitzen schon vor 128°, war bei diesem Temperaturgrade vollständig undurchsichtig, begann zwischen 158 und 159° zu erweichen, bei 161·4° zu schmelzen und war bei 162·4° vollständig geschmolzen.

2. Versuch. Die Substanz gehörte der dritten Fraction derjenigen Reindarstellung an, bei welcher das für den ersten Versuch verwendete Material als erste Fraction erhalten worden war. Bei 144° bildeten sich, zum Theil noch getrübte Tröpfchen und bei 146·7 bis 147° war der gesammte Röhrcheninhalt zur klaren Flüssigkeit geschmolzen.

3. Versuch. Für denselben diente ein Antheil der ersten Fraction von der zweiten Reindarstellung als Material. Beobachtet wurde, dass der Körper bei 132° in deutlich wahrnehmbarer Weise sinterte, bei 136 bis 137° zu einem an den Röhrchenwänden hängenden trüben Faden zusammenfloss, welcher bei 139 zu einem das Röhrchen im ganzen Querschnitt erfüllenden Tröpfchen zusammensank, welches sich bei 141 bis 142° zu klären begann, bei 144 nur noch eine geringfügige, flockige Trübung zeigte und bei 146° völlig klar und durchsichtig war. Beim darauffolgenden Abkühlen blieb diese Probe in der grösseren Hälfte klar und durchsichtig, begann sich beim neuerlichen Erwärmen schon wesentlich unter 128° zu trüben und war etwas über diesem Temperaturgrad vollständig undurchsichtig.

Bei 156° begann das Schmelzen; bei 159 zeigte sich noch deutliche Trübung und bei 160·7 bis 161 war die Substanz ganz klar, d. h. völlig geschmolzen.

4. Versuch. Zur Anwendung kamen Theile der zweiten Fraction von der zweiten Reindarstellung und bestand eine kleine

Abweichung bei diesem Experimente darin, dass das gepulverte Arbutin in dem Röhrchen mittelst eines feinen Platindrahtes zusammengedrückt wurde. Bei 131·7 bis 132° trat Sinterung ein bei 136 bis 137° war das Arbutin fadenförmig zusammengeronnen, worauf sich zwei, durch ein Luftbläschen von 3 bis 4 Mm. Länge getrennte Tröpfchen bildeten, welche bei steigender Temperatur insoferne ein etwas verschiedenes Verhalten zeigten, als das Durchsichtigwerden, das vollständige Schmelzen bei dem unteren Tröpfchen stets etwas früher, das Erstarren hingegen stets etwas später eintrat as bei dem oberen Tröpfchen, Verschiedenheiten also, welche sich durch die trotz alles Rührens immer noch ungleichförmige Erwärmung des Ölbades, durch die etwas differente Lage der Tröpfchen etc. in einfacher Weise erklären assen. Beide Tröpfchen waren bei 142 bis 144° nur noch wenig getrübt, und bei 145·5 bis 146·5 ohne irgend welche Trübung.

Auf die Zimmertemperatur abgekühlt, waren beide Tröpfchen drei Stunden nachher noch klar und glasartig. Bei dem neuerdings vorgenommenen Erwärmen wurden sie nahe an 128° vollständig undurchsichtig und waren bei 162° völlig geschmolzen.

Wenn ich die auf die Schmelztemperatur gemachten Wahrnehmungen zusammenfasse und als Schmelzpunkt diejenige Temperatur bezeichne, bei welcher jede Trübung verschwunden war, dann glaube ich das Folgende sagen zu können:

1. Alle in Untersuchung gezogenen, bei zwei verschiedenen Reindarstellungen erhaltenen Arbutinfractionen zeigen zwei verschiedene Schmelzpunkte, von welchen der eine zwischen 144 und 146°, der andere aber nahe bei 162° liegt.

2. Der erste, niedrigere Schmelzpunkt ist dem bei 100° im Vacuo getrockneten Arbutin eigen, während der andere höher gelegene dem vorher geschmolzenen Präparate zukommt.

3. Der zweite höhere Schmelzpunkt scheint sich beim neuerlichen Schmelzen im capillaren Röhrchen nicht mehr erheblich zu ändern.

4. Das geschmolzene Arbutin erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen, glasartigen Masse, welche beim neuerlichen Erwärmen bei etwa 128° wieder vollkommen undurchsichtig und wahrscheinlicher Weise krystallinisch wird.

Die Schmelzpunkte, welche Schiff in seiner mehrfach erwähnten Arbeit, sowie in einer späteren Mittheilung (Berl. Ber. 14, 2561) angibt, liegen, wie hervorgehoben zu werden verdient, den von mir beobachteten Schmelzpunkten fast durchgehend sehr nahe, ja stimmen damit zum Theil vollständig überein. Aber ein grosser Unterschied ist gleichwohl vorhanden.

Während Schiff bei jeder Fraction die beiden Schmelzpunkte bei einer und derselben Bestimmung, also bei continuirlich steigender Temperatur wahrgenommen hat, habe ich den zweiten, höheren Schmelzpunkt stets erst dann beobachten können, wenn die Substanz einmal geschmolzen und nach dem durch Abkühlung bewirkten Erstarren wieder erwärmt wurde. Andere Differenzen scheinen mir so wenig wichtig, dass ich glaube dieselben ignoriren zu können. Worin aber die Ursache der einen hervorgehobenen Verschiedenheit zu suchen ist, darüber können wohl Vermuthungen, aber keine Erklärungen ausgesprochen werden und ich unterlasse es darum mich darüber weiter zu ergehen. Anders liegen die Umstände bezüglich der von mir beobachteten zweierlei Schmelzpunkte. Für das Auftreten derselben kann, wie ich glaube, eine plausible Erklärung in den Mittheilungen gesucht werden, welche ich früher über das Verhalten des Arbutins bei höherer Temperatur gemacht habe und nach denen das Arbutin wahrscheinlicher Weise während des ersten Schmelzens Zersetzung erleidet, so dass man es beim Schmelzen der wieder erstarrten Masse nur dem Anscheine nach noch mit einer chemisch homogenen Substanz, thatsächlich aber mit einem Gemisch der Zersetzungsproducte des Arbutins zu thun hat. Aber auch die Schwierigkeit, den ersten Schmelzpunkt nur einigermassen genau zu erhalten, findet in diesem Verhalten und in den sonstigen Eigenschaften des Glucosides namentlich in dessen Hygroskopicität eine genügende Erklärung.

Endlich glaube ich aus dem Umstande, dass die zweiten Schmelzpunkte bei sämmtlichen Fractionen fast vollständig übereinstimmen, den Schluss ziehen zu dürfen, dass sie sich auf Gemenge von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung beziehen und diese Scmelzpunkte bilden somit ein Argument, welches nicht dagegen, sondern dafür spricht, dass das von mir untersuchte Arbutin ein chemisches Individuum und

kein Gemenge bildet. Was aber von diesem Präparat gilt, das muss nach meinen Wahrnehmungen auch seine volle Geltung bezüglich desjenigen Arbutins haben, welches den Gegenstand der Untersuchung von Hlasiwetz und mir im Jahre 1875 bildete und es erscheint die Vermuthung Schiffs, dass wir es mit einem Gemenge zu thun hatten, auch im Hinblick auf die bei der Bestimmung des Schmelzpunktes gemachten Beobachtungen nicht gerechtfertigt, während sie bei allen, einmal geschmolzenen Präparaten aller Wahrscheinlichkeit nach volle Geltung hat.

Was sodann die Angaben Streckers über den Schmelzpunkt anbelangt, so beschränken sich dieselben darauf, dass er in Bezug auf eine für die Elementaranalyse bestimmte Substanz in einer Anmerkung sagt „b. geschmolzen bei 170°“, woraus nicht gefolgert werden muss, dass damit der Schmelzpunkt gemeint ist. Ich hebe dies hervor, weil sich in chemischen Werken mehrfach die Angabe findet, dass Strecker den Schmelzpunkt des Arbutins zu 170° bestimmt hat. Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass über das Methylarbutin drei Schmelzpunkte nämlich 142, 169 und 175° vorliegen und eine Entscheidung darüber, welche Beobachtung die richtige ist, im Augenblick nicht zu treffen ist. Höchstens kann bemerkt werden, dass 142° der Schmelzpunkt des Methylarbutins nicht zu sein scheint, dass dies vielmehr annähernd der Schmelzpunkt des eigentlichen Arbutins $C_{25}H_{34}O_{14}$ sein dürfte. Unter allen Umständen aber wird es nothwendig sein, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, eine Absicht, welche auszuführen H. Schiff auch schon angekündigt hat.

Zusammensetzung. In Bezug auf die folgenden Resultate, welche die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wassertoffes in verschiedenen Arbutinfractionen bilden, habe ich nichts weiter zu bemerken, als dass die sämmtlichen Verbrennungen mit aller Sorgfalt ausgeführt wurden, dass die Substanz stets bei 100° im Vacuo getrocknet wurde und sich demgemäss alle Zahlen auf krystallwasserfreies Arbutin beziehen Verbrannt wurden Proben von allen vier bei der ersten Reindarstellung erhaltenen Fractionen und eine solche von der ersten Fraction der zweiten Reindarstellung.

I. (1. Fract.) 0·2850 Grm. Substanz lieferten 0·5594 Grm. Kohlendioxyd und 0·1642 Grm. Wasser.

II. (2. Fract.) 0·2690 Grm. Substanz lieferten 0·5280 Grm. Kohlendioxyd und 0·1500 Grm. Wasser.

III. (3. Fract.) 0·2680 Grm. Substanz gaben 0·5270 Grm. Kohlendioxyd und 0·1510 Grm. Wasser.

IV. (4. Fract.) 0·2750 Grm. Substanz gaben 0·5400 Grm. Kohlendioxyd und 0·1520 Grm. Wasser.

V. (1. Fract. der 2. Reindarstellung) 0·2740 Grm. Substanz gaben 0·5378 Grm. Kohlendioxyd und 0·1574 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnen sich die folgenden Procentgehalte:

Bezeichnung der Analyse	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
I. (1. Fraction der 1. Reindarstellung)	53·53	6·40	40·07
II. (2. „ „ „ „	53·53	6·20	40·27
III. (3. „ „ „ „	53·63	6·26	40·11
IV. (4. „ „ „ „	53·53	6·14	40·31
V. (1. „ „ 2. „	53·53	6·38	40·09

Die Mittelwerthe der fünf Analysen sind: 53·55, 6·27, 40·17.

Die verschiedenen Arbutinformeln aber verlangen:

	$C_{12}H_{16}O_7$	$C_{13}H_{18}O_7$	$C_{25}H_{34}O_{14}$
Kohlenstoff	52·94	54·54	53·76 %
Wasserstoff	5·88	6·29	6·09 %
Sauerstoff	41·18	39·17	40·14 %

Hlasiwetz und Habermann aber haben im Mittel von zwei unter einander sehr gut stimmenden Analysen gefunden:

Kohlenstoff.....53·48%
Wasserstoff..... 6·06%
Sauerstoff.....40·46%

Wie ein Blick auf die ganze Zusammenstellung lehrt, stimmen die zuletzt angeführten Werthe in höchst befriedigender Weise nicht allein mit den von mir neuerlich gefundenen bei allen Fractionen fast vollständig übereinstimmenden Zahlen, sondern auch mit jenen, welche die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ verlangt, während sie recht erheblich von den durch die Formeln $C_{12}H_{16}O_7$ und $C_{13}H_{18}O_7$ bedingten Werthen differiren.

H. Schiff hingegen findet die Übereinstimmung zwischen den aus der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ berechneten und den „bei recht langsamer, sorgfältiger Verbrennung“[1] erhaltenen Zahlen allem Anscheine nach nicht gleich zufriedenstellend, indem er in sehr bestimmter Weise hervorhebt, dass diese Zahlen den Kohlenstoffgehalt noch immer um 0.2—0·3% niederer angeben, als er durch die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ verlangt wird. Dem gegenüber genügt ein Hinweis auf die Beleganalysen unserer chemischen Literatur. Ich erlasse es mir, durch Beispiele darzuthun, dass Elementaranalysen, bei welchen der Kohlenstoffgehalt um 0·2 bis 0·25% kleiner gefunden wurde, als ihn die Formel verlangt, als sehr gute Analysen stets anerkannt worden sind. Immerhin und unter allen Umständen sind Zahlenwerthe mit solcher Übereinstimmung beweiskräftiger für die Richtigkeit der Formel, als Analysen, bei welchen sich der Unterschied zwischen den einzelnen Werthen und der aus der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ berechneten Zahl innerhalb der Grenzen —0·52 und +0·16 bewegt, wie dies bei den vier Analysen, welche Kawalier, den zwei welche Strecker und der einen, welche Zwenger und Himmelmann mittheilen, der Fall ist und die unter einander im Kohlenstoffgehalt bis zu

[1] H. Schiff scheint die Publication von Hl. und Hb. nur nach einer Übersetzung oder einem Auszuge zu kennen. Denn anstatt der obigen Worte „ “ unserer Mittheilung, welche sich dann fortsetzen in „fanden wir auch wirklich Zahlen die unserer Voraussetzung entsprachen“, heisst es in seinem Aufsatze: „Hl. und Hb sagen, dass sie nur durch langsame und besonders sorgfältige Verbrennung zu höheren Werthen gelangten.“

0·68% differiren. Dieser Thatsache gegenüber erscheint dann auch der Umstand minder bedenklich, dass die obcitirten analytischen Daten der genannten Forscher, von dem für die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ berechneten Kohlenstoffgehalt um 0·66 bis 1·34% (und nicht um 1 bis 1·5%) verschieden sind. Sowie man den Unterschied von 0·68% durch verunreinigende Beimengungen, durch die Wirkungen der Hygroskopicität, durch beginnende Zersetzung bei unvorsichtigem Trocknen erklären muss, ebenso wird man die etwas höheren um 1% sich bewegenden Differenzen erklären müssen und erklären dürfen. Wer z. B. kann wohl behaupten, dass die Substanz Streckers beim Erhitzen auf 170° nicht verändert wurde? Endlich muss ich noch darauf hinweisen, dass die Kohlenstoffgehalte, welche Schiff bei der Analyse von neun der aus den Arbutinresten dargestellten Fractionen gefunden hat, von den durch die Formel $C_{25}H_{34}O_{19}$ gegebenen Werth in fünf Fällen um —0·4 bis +0·32, in vier Fällen aber um —0·59 bis 0·81% verschieden sind und gegenüber dem procentischen Kohlenstoffgehalt der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ um 0·01 bis 1·14% höher gefunden wurden, während das Mittel aus den neun Analysen den Kohlenstoffgehalt zu 53·36% angibt und dieses demnach der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ mit 53·76% Kohlenstoffgehalt entschieden näher steht als der Formel $C_{12}H_{16}O_7$, welche 52·94% verlangt.

Als Ergebniss des im Vorstehenden über die Zusammensetzung des Arbutins angeführten kann gesagt werden, dass die Analysen von Kawalier, Strecker, Zwenger und Himmelmann und einige Analysen von H. Schiff die Existenz eines Arbutins von der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ annehmen lassen, aber die Nichtexistenz eines Arbutins von der Zusammensetzung $C_{25}H_{34}O_{14}$ als chemisches Individuum keineswegs beweisen, während die Analysen von Hl. und Hb. die Mehrzahl der Analysen von Schiff und die von mir mitgetheilten das ausser Frage stellen, dass dem gewöhnlich vorkommenden Arbutin diese Formel zukommt.

Verhalten des Arbutins beim Kochen mit Wasser etc.

Die Gesammtheit der Thatsachen, welche über das Arbutin vorliegen, hat in mir den Gedanken wachgerufen, dass sich dasselbe vielleicht nicht allein in der durch die Gleichungen

1. $C_{25}H_{34}O_{14} + 2H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2 + 2C_6H_{12}O_6$ und
2. $C_{25}H_{34}O_{14} = C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2 + 2C_6H_{10}O_5$

ausgedrückten Art zersetzen könne, sondern, dass auch ein Zerfallen nach folgender Gleichung möglich ist:

3. $C_{25}H_{34}O_{14} = \underbrace{C_{13}H_{18}O_7}_{\text{Methylarbutin}} + \underbrace{C_{12}H_{16}O_7}_{\substack{\text{Arbutin} \\ \text{Streckers}}}$

Ich habe einige Versuche unternommen, welche mir nicht allein in dieser Richtung, sondern auch über manche für das Zerfallen des Arbutins wichtige Umstände Aufklärung bringen sollten. Die Resultate, die ich dabei erhalten habe, sind in der ersten Richtung heute noch durchaus unzulänglich, indem es mir nicht gelungen ist, die Verbindungen $C_{13}H_{18}O_7$ und $C_{12}H_{16}O_7$ als Spaltungsproducte des Arbutins $C_{25}H_{34}O_{14}$ nachzuweisen und ich will nur mittheilen, dass ich gehofft hatte durch die Anwendung bestimmter Temperaturgrade und darauffolgende Einwirkung verschiedener Lösungsmittel ans Ziel zu kommen. Ich behalte mir vor den Gegenstand in dieser Richtung weiter zu verfolgen. Nicht von gleicher Tendenz waren einige Versuche geleitet, welche die Art der Einwirkung von kochendem Wasser etc. auf Arbutin darthun sollten. Hiebei wollte ich vielmehr erfahren, bis zu welchem Grade die bei der Darstellung und Reinigung aufgewendeten Mittel das Arbutin zu verändern vermöchten.

Über die Ausführung der diesbezüglichen Experimente kann ich das Folgende sagen:

1. Versuch. Ganz reines Arbutin wurde in viel Wasser gelöst, etwas aschefreie Thierkohle hinzugefügt, die Lösung zum Sieden erhitzt und in diesem Zustande durch mehrere Stunden erhalten, wobei das abdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde.

Nach eingestelltem Kochen blieb die Flüssigkeit in Folge von mancherlei Umständen durch einige Tage stehen, wobei sich in derselben eine leichte Schimmelbildung eingestellt hatte. Die Lösung wurde filtrirt, mit reinem Äther geschüttelt, die ätherische von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und bei der ersteren das Lösungsmittnl theils durch Destillation, theils durch Abdunsten

entfernt. Es hinterblieb eine geringe Menge eines schwach gelbbraunen Rückstandes, welcher nach sehr kurzer Zeit theils in Nadeln, theils in Blättchen krystallinisch erstarrte, und aus dem der blätterig-krystallinische Antheil durch Benzol von gewöhnlicher Temperatur ausgezogen werden konnte.

Dieser Auszug hinterliess die Substanz beim Abdunsten des Benzols wieder als blätterig-krystallinische Masse, welche in ihrem Aussehen und Geruch dem Methylhydrochinon ebenso vollständig glich, wie die im Benzol unlöslichen Nadeln dem Hydrochinon.

In der mit Äther geschüttelten, wässerigen Flüssigkeit konnte ich mittelst der Trommer'schen Probe Zucker mit Sicherheit nachweisen.

2. Versuch. Zwei Gramme Arbutin einer ersten Fraction wurden in 200 CC. Wasser gelöst und die Lösung zunächst mit Äther geschüttelt etc., um etwa schon vorhandenes Hydrochinon oder Methylhydrochinon zu constatiren. Dessgleichen wurde die Lösung auf Zucker geprüft und ergaben beiderlei Prüfungen völlig negative Resultate. Nun wurde die Flüssigkeit nach dem Abdunsten der vorhandenen Ätherantheile mit etwas Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler andauernd gekocht. Das Kochen währte 8—10 Stunden und unmittelbar nach Unterbrechung desselben und nach erfolgtem Abkühlen, wurde filtrirt, das Filtrat mit reinem Äther geschüttelt etc. etc. Die schliesslich erhaltenen Resultate mochten in den Mengenverhältnissen sich von den beim ersten Versuch erzielten unterscheiden; in qualitativer Beziehung war ein solcher Unterschied sicherlich nicht vorhanden.

Die bei diesem Versuch erübrigte wässerige Lösung wurde durch Aufkochen von dem gelösten Äther befreit, mit 2 CC. Eisessig versetzt, neuerdings während acht Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit Äther geschüttelt und auf Zucker untersucht u. s. w. Der mittelst Äther erzielte Extract wurde in grösserer Menge erhalten, als bei den vorigen Versuchen, war aber mit den dort erhaltenen Rückständen von gleicher Qualität. Ebenso wurde Zucker nachgewiesen.

Es kann somit keinem Zweifel nnterliegen, dass das Arbutin schon beim andauernden Kochen mit Wasser und Blutkohle und in stärkerem Masse noch beim Kochen der schwach essigsauren

Lösung, Spaltung erleidet, eine Thatsache, welche das von Kawalier und Zwenger und Himmelmann wahrgenommene Auftreten des Hydrochinons in den von der Darstelluug des Arbutins herrührenden Mutterlaugen in genügender Weise erklärt und noch in manch' anderer Beziehung Beachtung verdient.

Spaltung des Arbutins mittelst stark verdünnter Schwefelsäure.

Über die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Spaltungsproducte beim Kochen einer Arbutinlösung mit verdünnter Schwefelsäure auftreten, kann ich heute nur so viel sagen, dass wenn ich auch die von Hlasiwetz und mir seinerzeit mitgetheilten Resultate im Allgemeinen bestätigt fand, die bei den jetzt durchgeführten Versuchen erhaltenen Zahlen unter einander doch nicht jene Übereinstimmung zeigen, welche ich erwarten musste.

Die Differenzen beziehen sich indessen, wie ich hervorheben muss, nicht allein auf verschiedene Arbutinfractionen, sondern mehrfach auf Versuche, welche mit Substanzmengen derselben Fraction ausgeführt wurden. So habe ich, um ein Beispiel anzuführen, bei zwei Spaltungsversuchen derselben zweiten Fraction das eine Mal 41·7%, das zweite Mal hingegen nur 31·1% Gesammtätherauszug erhalten, ohne dass es mir im zweiten Falle gelungen wäre, mit Sicherheit nachzuweisen, dass die Zersetzung eine unvollständige war. Ähnliche Verschiedenheiten habe ich in Bezug auf das Verhältniss zwischen dem Benzolauszug und dem Hydrochinon beobachtet. Es liegen im letzteren Falle mehrere Möglichkeiten vor, die ich heute nicht näher berühren will, die ich indessen schon jetzt zum Gegenstande eingehender Studien gemacht habe.

Bei allen Spaltungsversuchen konnte ich indessen so viel constatiren, dass das Methylhydrochinon nach seiner Menge immer einen sehr wesentlichen Antheil des Ätherauszuges bildet.

In keinem Falle habe ich beim Behandeln mit Benzol diesen Körper spurenweise erhalten, wie das Schiff einmal beobachtet hat und es scheint mir desshalb unthunlich, trotz der bisher bei der Spaltung nicht erzielten übereinstimmenden

Resultate, in dem untersuchten Präparate ein wechselndes Gemenge zweier chemischer Individuen zu vermuthen. Ich zweifle nicht daran, dass es mir gelingen wird, auch durch das Studium der Spaltungsvorgänge die Unhaltbarkeit dieser Anschauung darzuthun, und dann werde ich auch in der Lage sein, die Umstände zu beleuchten, welche es ermöglichten, dass bei den diesbezüglichen Versuchen von Hl. und Hb. besser übereinstimmende Resultate erzielt werden konnten, Umstände und Details, auf die ich mich heute, nach acht Jahren, trotz mancher darauf bezüglicher Notizen nicht mehr mit Sicherheit zu erinnern vermag.

Die experimentellen Untersuchungen und die Überlegungen, welche ich im Vorstehenden niedergelegt habe, erscheinen mir zwar in mehrfacher Richtung der Ergänzung bedürftig. Jedoch werden sie genügen, um die Berechtigung der Auffassung von Hlasiwetz und Habermann über die Zusammensetzung des Arbutins, welcher sie in der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ Ausdruck gegeben haben, darzuthun und die Einwendungen zu beheben, welche gegen diese Formel gemacht wurden.

Es erübrigt mir jetzt noch, Einiges über die Vorstellungen mitzutheilen, welche ich mir in Bezug auf die Constitution des Arbutins gebildet habe. Und in dieser Richtung neige ich, wie schon aus früher gegebenen Andeutungen hervorgeht, der Ansicht zu, dass das Arbutin nicht unmittelbar zur Glucose in Beziehung steht, also nicht als eine esterartige Verbindung der Glucose oder einer mit dieser isomeren Zuckerart aufgefasst werden darf, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach sich von dem Rohrzucker oder einer isomeren Zuckerart, wie Maltose etc. ableitet. Ohne mich nun in Erörterungen über die Constitution der Zuckerarten einzulassen, will ich dieser Auffassung durch die Formel

$$C_{12}H_{14}O_3\begin{matrix}(OH)_6\\-O-C_6H_4.OH\\-O-C_6H_4.O.CH_3\end{matrix}$$

Ausdruck geben und darauf hinweisen, dass diese Formel zwar das Zerfallen des Arbutins beim Erhitzen oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie, wenn man dem Rest $C_{12}H_{14}O_3$

die von Fittig aufgestellte Formel des Rohrzuckers zu Grunde legt, auch die nicht reducirende Wirkung des Arbutins auf alkalische Kupferoxydlösung in genügender Weise berücksichtigt, aber mit dem Acetylarbutin Schiff's $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$ nicht in Einklang zu bringen ist. Während nach den Beobachtungen Schiff's in das Arbutin $C_{12}H_{14}O_7$, $5C_2H_3O$ und in das Methylarbutin unfraglich $4C_2H_3O$ eintreten können und demgemäss in ein Arbutin, welches gewissermassen durch Addition nach der Gleichung $C_{12}H_{16}O_7 + C_{13}H_{18}O_7 = C_{25}H_{34}O_{14}$ entstanden ist, $9C_2H_3O$ aufgenommen werden sollten, gestattet die obige Arbutinformel die Einführung von nur sieben Molekülen Acetyl. Ich behalte mir vor, mein Arbutin auch in dieser Richtung zu prüfen.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie.

Über einige basische Sulfate.

Von J. **Habermann.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Nach Reindel (Gmelin-Kraut 6. Aufl., 3. Bd., 628) erhält man beim Fällen einer siedenden Lösung von Kupfervitriol mit ungenügenden Mengen Ammoniak ein basisches Kupfersulfat in Form eines blaugrünen Niederschlages, welchem die, durch die Formel

$$6CuO, 2SO_3\ 5H_2O$$

ausgedrückte Zusammensetzung zukommt.

Dieselbe Verbindung hat in neuester Zeit auf anderem Wege Spencer Umfreville Pickering erhalten und beschrieben (Berl. B. 16. 1360) und auch ich kann die Bildung dieser Verbindung bestätigen und noch hinzufügen, dass man dieselbe ausser mit Ammoniak bei Einhaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse auch mittelst kohlensaurem Natron erhalten kann.

Endlich lassen sich sowohl mit dem einen wie mit dem anderen Fällungsmittel basische Sulfate des Nickels, des Cobaltes, des Zinkes und des Cadmiums erhalten, welche indessen keineswegs eine der Kupferverbindung analoge Zusammensetzung zeigen und welchen vielmehr nach den, bei der Analyse von Producten verschiedener Darstellung erhaltenen, gut übereinstimmenden Zahlen wesentlich andere Formeln beizulegen sein werden.

Ich werde sehr bald in der Lage sein, Endgiltiges über den Gegenstand mitzutheilen.

Zur Kenntniss der Azyline.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Conviktgebäude in Wien.)

III. Mittheilung.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883)

Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylanilinazylin.

Dieselbe verläuft wesentlich verschieden wie jene des Äthyljodids, welche wir bereits in einer früheren Mittheilung [1] beschrieben haben. Das Azylin wird mit vier Molekülen Jodmethyl und etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt färbt sich zuerst grün, dann braun und erstarrt schliesslich zu einer Krystallmasse, welche nachdem sie in Wasser gelöst, zur Syrupconsistenz eingedampft wurde.

Hierbei scheidet sich ein harzartiger Rückstand aus, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde, welche Lösungen bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft mit Alkohol ausgefällt wurden.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist erhielt man weisse glänzende Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige vierseitige Prismen präsentirten, vom Schmelzpunkt 218° C. und als Dijodmethylat des Dimethyldiäthylparaphenylendiamins anzusehen sind.

I. 0·2729 Grm. gaben 0·35 Grm. Kohlensäure und 0·1284 Grm. Wasser.

II. 0·2305 Grm. gaben 0·2975 Grm. Kohlensäure und 0·1185 Grm. Wasser.

I. 0·3077 Grm. gaben 0·302 Grm. Jodsilber.

II. 0·2265 „ „ 0·2220 Grm. Jodsilber.

[1] Diese Monatshefte Aprilheft.

In 100 Theilen:

	Gefunden: I	Gefunden: II	Berechnet für: $C_{14}H_{26}N_2J_2$
C	34·98	35·2	35·29
H	5·22	5·7	5·46
J	53·40	53·03	53·30

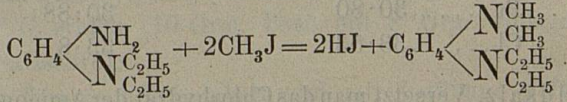
Dieses Jodid gibt mit Cadmiumjodid Quecksilberjodid in Jodkalium gelöst gut charakterisirte Verbindungen. Die Cadmiumverbindung krystallisirt in weissen, seideglänzenden in heissem Wasser löslichen Nadeln, die aus letzterem Mittel umkrystallisirt werden konnten.

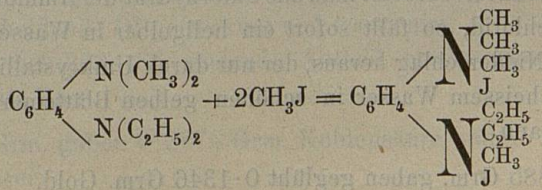
0·2468 Grm. gaben mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt 0·0600 Grm. Cadmiumsulfat.

0·3398 Grm. gaben 0·2443 Grm. Kohlensäure, 0·0973 Grm. Wasser.

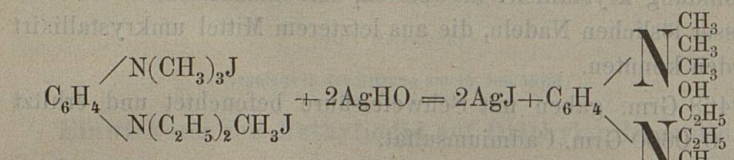
	Gefunden	Berechnet für: $C_{14}H_{26}N_2J_2+CdJ_2$
C	19·7	19·95
H	3·1	3·08
Cd	13·07	13·30

Die Bildung dieses Ammoniumjodids ist leicht verständlich, wenn man annimmt, wie wir dies bereits in unserer früheren Mittheilung thaten, dass das Azylin durch secundäre Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zunächst in das Diäthylparaphenylendiamin verwandelt wird, hierin die beiden Wasserstoffe durch Methylgruppen ersetzt werden, sich aber an die beiden Stickstoffatome gleichzeitig zwei Moleküle Jodmethyl anlagen.





Das Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumjodid ist in H_2O sehr leicht, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich, kann durch concentrirte Kalilauge nicht wohl aber mit Silberoxyd sofort zersetzt werden, wodurch eine Base in Lösung geht, die stark alkalische Reaction zeigt, rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht, auf die Haut gebracht ätzend wirkt; Silber, Blei, Kobaltsalze fällt kurz den prägnanten Charakter der Ammoniumbasen besitzt. Dampft man rasch eine wässrige Lösung der Base ein, so erhält man ein ausserordentlich hydroscopisches, dickes Öl, das Tetramethyldiäthylparaphenylenammoniumoxydhydrat.



Chloroplatinat. Dasselbe stelllt orangerothe Kryställchen vor die aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden.

0·2322 Grm. gaben 0·2203 Grm. Kohlensäure und 0·0825 Grm. Wasser.

0·2685 Grm. gaben geglüht 0·0827 Grm. Platin.

0·3635 Grm. gaben mit Ätzkalk geglüht etc. 0·4927 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2PtCl_6$
C	27·04	26·7
H	4·23	4·1
Pt	30·80	30·88
Cl	33·53	33·8

Goldsalz. Versetzt man das Chlorhydrat der Ammoniumbase mit Goldchlorid, so fällt sofort ein hellgelber in Wasser schwer löslicher Niederschlag heraus, der nur durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser in schönen gelben Blättchen erhalten werden kann.

0·2885 Grm. gaben geglüht 0·1346 Grm. Gold.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2Cl_2Au_2Cl_6$
Au.....	43·68	43·6

Pikrat. Dieses ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Salz wurde durch Fällen der Ammoniumbase oder des entsprechenden Jodids durch Pikrinsäurelösung und Umkrystallisiren in hellgelben Nädelchen, die unter Zersetzung bei 235° C. schmelzen, dargestellt.

I. 0·1623 Grm. gaben 0·2742 Grm. Kohlensäure und 0·0683 Grm. Wasser.

II. 0·2325 Grm. gaben 0·3934 Grm. Kohlensäure und 0·0960 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2+2C_6H_2(NO_2)_3O$
	I	II	
C.....	46·07	46·1	46·01
H.....	4·67	4·58	4·45

Darstellung der Ammoniumbase aus Diäthylparaphenylendiamin.

War die oben angeführte Ansicht über die Constitution der Ammoniumbase richtig, so sollte dieselbe durch Methylirung des Diäthylphenylendiamins unter gleichzeitiger Anlagerung zweier Moleküle Jodmethyl erhalten werden können. Dieses letztere musste zunächst in das noch nicht dargestellte Dimethyldiäthylphenylendiamin übergeführt werden, zu diesem Zwecke wurde das Diaethylphenylendiamin mit Holzgeist und Salzsäure auf 200° C. erhitzt (10 Grm. Base mit 8 Grm. Holzgeist und 8 Grm. Salzsäure).

Der flüssige Röhreninhalt wird mit Kalilauge gefällt, das sich abscheidende Öl getrocknet und fractionirt.

Der bei 263—65 siedende Antheil erwies sich als die gewünschte Base.

0·1417 Grm. gaben 0·3875 Grm. Kohlensäure und 0·135 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_1H_5)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$
C	74·57	75·00
H	10·57	10·41

Dieselbe erhält man als schwach gelb gefärbtes Öl, welches sich an der Luft bräunt und wie die übrigen Derivate des Paraphenylendiamins gegen Oxydationsmittel ein sehr characteristisches Verhalten zeigt. Mit Kupfersulfat, Kaliumchromat, Jod, Chlorkalklösung etc. erhält man eine tiefblaue Färbung.

Als wir nun dieses Dimethyldiäthylphenylendiamin neuerdings mit Jodmethyl in der Wärme behandelten, erhielten wir ein in kleinen Nädelchen krystallisirendes Jodid. Dasselbe erwies sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist als Tetramethildiäthylparaphenylencimmoniumjodid

I. 0·3070 Grm. gaben 0·3012 Grm. Jodsilber.
II. 0·3110 „ „ 0·3066 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2J_2$
	I	II	
J	53·19	53·15	53·30

Mit Silberoxyd erhielten wir hieraus die identische Ammoniumbase, deren Platin und pikrinsaures Salz wir untersuchten.

Chloroplatinat. I. 0·3028 Grm. gaben beim Glühen 0·0934 Grm. Pt.
II. 0·297 Grm. gaben beim Glühen 0·0918 Grm. Pt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2 + PtCl_6$
	I	II	
Pt	30·84	30·91	30·88

Pikrat. 0·2122 Grm. gaben 0·3583 Grm. Kohlensäure und 0·0778 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3O$
C	46·02	46·01
H	4·07	4·45

Oxydation des Diäthylanilinazylins.

Die Azyline sind gegen schwache Oxydationsmittel sehr beständig, an der Luft verändern sie sich selbst, über ihren Schmelzpunkt erhitzt beinahe gar nicht. Kaliumpermanganat wirkt in alkalischer Lösung langsam, in sauerer hingegen heftig ein. Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, sowie Bleisuperoxyd bewirken stürmische Reaction.

Zu 10 Grm. des Azylins, welches in Wasser suspendirt war, wurde langsam eine Lösung von bekannten Mengen Kaliumpermanganat zufliessen gelassen, wobei die Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Da die Reaction bald träge wurde, musste sie durch Erwärmen unterstützt werden.

Nach Verlauf von zwei Tagen hatte man 60 Grm. Permanganat verbraucht, wo dann die klare Lösung roth gefärbt war.

Nachdem die abfiltrirte Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirte, und kohlensaures, essigsaures, sowie oxalsaures Kalium und freies Ammon enthielt, auf dem Wasserbade eingeengt war, wurde ein aliquoter Theil desselben mit Phosphorsäure destillirt. Das stark sauer reagirende Destillat wurde nach der Neutralisation mit NH_3 mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag, silberglänzende Blättchen erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

0·3035 Grm. gaben geglüht 0·1955 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
Ag	64·4	64·67

Der Nachweis der Äthylgruppe ist durch jenen der Essigsäure, welche sich hierbei in beträchtlicher Menge bildet, als erbracht anzusehen.

Die Oxalsäure wurde durch die Analysen des Silber- wie Calciumoxalates identificirt. Das erstere zeigte beim Glühen die für dasselbe so sehr characteristische explosive Eigenschaft.

Silberoxalat. 0·303 gaben 0·2857 Grm. ClAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_2O_4Ag_2$
A.....	70·83	71·05

Calciumoxalat. 0·3234 gaben, heftig wiederholt geglüht, 0·124 Grm. Ätzkalk.

	Gefunden	Berechnet für C_2O_4Ca
CaO.....	38·34	38·36

Verwendet man als Oxydationsmittel Chromsäure oder ein Gemenge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so bilden sich unter Schäumen und eigenthümlichem, dem Chlor ähnlichen Geruche kleine, gelbe mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Äther lösliche Nadeln, die wahrscheinlich Chinon sind. Ihre Ansbeute ist aber eine spärliche.

Verhalten des Diäthylanilinazylins gegen Salpetersäure.

Trägt man in stark abgekühlte, rothe Salpetersäure, von 1·5 Dichte, langsam das Azylin ein, so löst sich dieses auf und man erhält beim Verdünnen der Lösung mit Wasser rothe, glänzende Nadeln mit braunen unerquicklichen Nebenproducten verunreinigt. Ihre Analyse zeigte, dass hier das Dinitroderivat des Diäthylanilins entstanden sei.

Viel leichter und bei weit besserer Ausbeute erfolgt dieselbe Reaction, wenn man gewöhnliches Salpetersäurehydrat in eine eisessigsaure, gut gekühlte Azylinlösung einträgt, man fällt mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol. Man erhält orangerothe Nadeln. Schmelzpunkt 80° C., die leicht löslich in heissem Alkohol, Benzin, Äther, schwer dagegen von Ligroin aufgenommen werden.

I. 0·1763 Grm. gaben 0 325 Grm. CO_2 und 0·0899 Grm. Wasser.

II. 0·2248 Grm. gaben 0·4131 Grm. CO_2 und 0·1153 Grm. Wasser.

0·1555 Grm. gaben bei 30° C. und 745 Mm. Barometerstand 25·5 CC. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2N$
	I.	II.[1]	
C	50·23	50·11	50·26
H	5·66	5·69	5·44
N	17·45	—	17·60

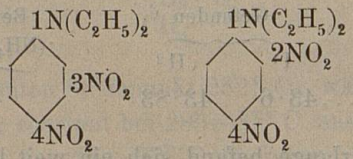
Platinsalz. Fällt man eine stark salzsaure Lösung des Dinitrodiäthylanilins mit Platinchlorid, so erhält man einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag, der mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurde.

0·239 Grm. gaben geglüht 0·0523 Grm. Platin.

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2NHCl]_2+PtCl_4$
Pt	21·88%	21·9

Ist nun dieses Dinitrodiäthylanilin identisch mit einem schon bekannten Nitroproduct und welche Stellungen nehmen die beiden NO_2 Gruppen ein?

Nachdem wir bereits früher bei der Einwirkung der salpetrigen Säure bewiesen haben, dass dem Azylinstickstoff die Parastellung zukommt, und man, ohne gewagte Hypothesen zu machen, annehmen kann, dass die durch Oxydation entstandene Nitrogruppe dieselbe Stellung beibehält, so waren nur zwei Isomere möglich, als 1, 3, 4 und 1, 2, 4.



P. von Romburgh hat vor einiger Zeit ein solches bei 80° schmelzendes Dinitrodiäthylanilin beschrieben[2].

Derselbe stellte es dar durch Einwirkung von 3 Vol. rother Salpetersäure (1·48) auf 1 Vol. Diäthylanilin in 2 Vol. concen-

---

[1] Dieses Präparat war, wie aus Folgendem ersichtlich wird, durch Nitriren von Diäthylanilin bereitet worden.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1496, 1376.

trirter Schwefelsäure gelöst. Wir haben dieses so bereitete Nitroproduct mit jenem aus Azylin dargestellten verglichen. Wir fanden Schmelzpunkt-Verhalten gegen Kali vollkommen gleich bei beiden Präparaten. Nach Romburgh's Erfahrungen spaltet sich durch kochende Lauge das Dinitroderivat:

$$\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\}N + KaHO = \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ Ka \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}N$$

in Dinitrophenol und Diäthylamin. Wir haben nun das aus Azylin dargestellte Präparat einer gleichen Behandlung unterworfen. Nur sehr contrirte Lauge zersetzt dieses unter Bräunung; gleichzeitig entweicht ein Gemenge von Ammoniak und Diäthylamin, gleichgiltig, ob man von einem aus Diäthylanilin oder Azylin bereiteten Dinitroproduct ausgeht. Ebenso bildet in beiden Fällen der Rückstand eine dunkle, durch Harz verunreinigte, schwer fassbare Masse. Die hierbei entweichenden, stark alkalisch reagirenden Dämpfe wurden von verdünnter Salzsäure absorbirt, zur Trockne eingeengt, mit Platinchlorid ausgefällt, der Niederschlag aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Wir erhielten eine schöne Krystallisation, die sich als Platinsalmiak erwies.

I. 0·3005 gaben geglüht 0·131 Grm. Platin.

II. 0·451 „ „ 0·1977 Grm. Platin.

	Gefunden		Berechnet für
	I[1]	II[2]	$(NH_4Cl)_2+PtCl_4$
Pt.....	43·6	43·83	43·82

In der Mutterlauge befand sich ein weit löslicheres Platinsalz, welches, organischer Natur, mit Natronlauge gekocht, ein brennbares Gas lieferte.

I. 0·3094 Grm. gaben geglüht 0·1072 Grm. Platin.

II. 0·2486 „ „ „ 0·0861 „ „

[1] Aus Diäthylanilin bereitet.

[2] Aus Azylin dargestellt.

	Gefunden		Berechnet für $\left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\rangle NHCl]_2+PtCl_4$
	I[1]	II[2]	
Pt.....	34·64	34·64	35·0

Da nun nach Romburgh das bei dieser Reaction entstehende Dinitrophenol, das gewöhnliche ist (1, 2, 4), Schmelzpunkt 113—14° C., so muss die Stellung der Nitrogruppen im entsprechenden Anilinderivat ebenfalls mit 1, 2, 4 bezeichnet werden.

Azyline der tertiären Diphenylamine.

Das zu diesem Zweck nothwendige Methyl- und Äthylderivat wurden nach der Methode von Girard darstellt. Nachdem man Diphenylamin mit der entsprechenden Menge des Alkyljodids und Alkohol erhitzt hatte, wurde der feste Röhreninhalt mit Kalilauge versetzt, die sich als Öl ausscheidende Base, mit etwas unverändertem Diäthylamin gemengt, abgehoben, dieses Gemenge mit concentrirter Salzsäure behandelt, wodurch das Diphenylamin zurückbleibt, während die tertiäre Base im Filtrate mit Kalilauge gefällt wird.

Die so dargestellte Methylverbindung

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\rangle N$$

zeigt den bekannten Siedepunkt 282° C., während die analoge Äthylverbindung constant bei 285—87° C. anstatt, wie allgemein angegeben wird, bei 295—97° C. überging.

Leitet man Stickoxyd durch eine alkoholische Lösung eines solchen tertiären Diphenylamins, so färbt sich der Alkohol bald braunroth, nach längerer Zeit erfolgt eine krystallinische Ausscheidung des Azylins, hierauf oder vielmehr gleichzeitig, die

---

[1] Aus Diäthylanilin bereitet.

[2] Aus Azylin dargestellt.

Bildung von farbigen, secundären Nebenproducten, welche die Ausbeute an Azylin sehr beeinträchtigen.

Die Azyline dieser Reihe sind schwach basische Körper bilden keine Salze oder Doppelverbindungen, mit Salzsäure entsteht eine blauviolette, mit Essigsäure eine grüne Färbung, welche Reactionen einen grossen Grad von Empfindlichkeit besitzen.

Methyldiphenylaminazylin.

Gelbe Krystalle, die unzersetzt bei 150° C. schmelzen, in kalten Alkohol sehr schwer, dagegen in Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

0·1955 Grm. gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·1095 Grm. Wasser.

0·1577 Grm. gaben bei 30° C. und 745 Mm. Barometerstand 21·5 Cm. Stickstoff.

In 100 Theilen:

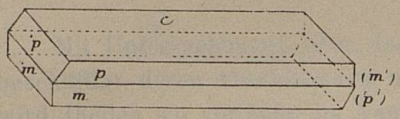
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N{=}NC_6H_4$ $C_6H_5\{NN\{C_6H_5$ $CH_3\}\quad\quad\{CH_3$
C	79·51	79·52
H	6·22	6·12
N	14·50	14·28

Äthyldiphenylaminazylin.

Dasselbe scheidet sich in rothen Krystallen aus einer alkoholischen Lösung aus, dieselben schmelzen unzersetzt bei 178° C. Herr F. Schorschmidt, der die Messung desselben im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf vorgenommen, theilt mir hierüber Folgendes mit:

Die Substanz liegt in 4—8 Mm. grossen röthlichbraunen Krystallen vor, die nach der Basisfläche tafelförmig entwickelt sind und gut ausgebildete Flächen mit genau messbaren Winkeln aufweisen. Der Charakter derselben ist monosymmetrisch; die einfache Form ist eine Combination von der tafelförmigen Basisfläche $c(oos)$ einer Hemipyramide $p(111)$ und dem Prisma $m(110)$ und dessen Gegenflächen. Das Axenverhältniss ist $a:b:c = 0{\cdot}206106:1:1{\cdot}1826$ $\eta = 92°\ 29'\ 30''$.

	Beobachtet	Gerechnet
cp..	52° 16′ 7″	—
cm..	88° 53′ 40″	—
$'m:m$..	127° 27′ 30″	—
001 : 101..	—	29° 14′ 9″
100 : 001..	—	87° 30′ 10″
101 : 111..	—	45° 11′ 22″
$'p:p$..	90° 18′	90° 22′ 44″



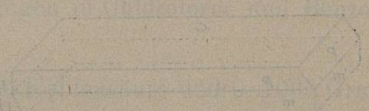
Die einzelnen Individuen erscheinen im Mikroskope mit kleineren Kryställchen besetzt die gut zur Entwicklung gekommen sind. Die Doppelbrechung ist sehr stark, in Folge dessen bekommt man von je ein unterseits anklebendes Kryställchen wie beim Kalkspath in zwei Bildern zu sehen, die verschieden gefärbt sind. Die Axen treten an der Basisfläche nicht aus. Schwingungen parallel der Symmetrieebene rufen einen braunen (Radde 3 Zinnober *k*), solche parallel zur Orthoaxe einen hell gelben (Radde 6 Orange 2 Übergang nach Gelb *s*) Farbenton hervor.

Analysen. 0·1607 Grm. gaben 0·4704 Grm. Kohlensäure und 0·1003 Grm. Wasser.

0·1537 Grm. gaben bei 29° C. und 743 Mm. Barometerstand 19 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N{=}NC_6H_4$ $C_6H_5)$ $C_2H_5)$ NN $\{C_6H_5$ $\{C_2H_5$
C	79·83	80·0
H	7·11	6·66
N	13·1	3·4



Die einzelnen Individuen erscheinen im Mikroskope mit kleineren Krystälchen besetzt die gut zur Entwicklung gekommen sind. Die Doppelbrechung ist sehr stark; in Folge dessen bekommt man von je ein unterseits anklebendes Krystälchen wie beim Kalkspath in zwei Bildern zu sehen, die verschieden gefärbt sind. Die Axen treten an der Basisfläche nicht aus. Schwingungen parallel der Symmetrieebene rufen einen braunen (Radde 3 Zinnober λ), solche parallel zur Orthoaxe einen hell gelben (Radde 6 Orange 2 Übergang nach Gelb s) Farbenton hervor.

Analysen. 0·1607 Grm. gaben 0·4704 Grm. Kohlensäure und 0·1003 Grm. Wasser.

0·1537 Grm. gaben bei 29° C. und 743 Mm. Barometerstand 19 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N{=}NC_6H_4$, $C_6H_3\{NN\}C_6H_3$, $C_3H_6\{NN\}C_3H_5$
C	79·83	80·0
H	7·11	6·66
N	13·1	3·4

Über die Bildung von Fett aus Kohlehydraten im Thierkörper.

Von Dr. E. Meissl und F. Strohmer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

Mit Untersuchungen über den Stoffwechsel des Schweines beschäftigt, deren Abschluss erst nach längerer Zeit möglich sein wird, theilen wir vorläufig im Nachfolgenden die Resultate eines Versuches mit, der hauptsächlich in der Absicht angestellt wurde, die Frage: ob aus Kohlehydraten im Thierkörper Fett entsteht oder nicht, zur Entscheidung zu bringen.

Denselben Zweck verfolgte Soxhlet[1] mit seinem bereits vor einiger Zeit publicirten Fütterungsversuche, bei welchem er von drei möglichst gleichen Schweinen eines am Anfange des eigentlichen Versuches schlachtete und vollständig analysirte, die beiden übrigen durch 75 beziehungsweise 82 Tage mit Reis fütterte und dann ebenso wie das erste aufarbeitete und untersuchte. Die Menge der verdauten Stoffe ermittelte er durch Wägung und Analyse des verzehrten Reises und des Gesammtkothes. Aus der Zusammensetzung des ersten Schweines wurde dann auf die Zusammensetzung der zwei anderen bei Beginn der Reisfütterung geschlossen; die Differenz zwischen dem auf diese Weise berechneten Fettgehalt der zwei Schweine am Anfang und dem direct gefundenen am Schlusse, ergab die Menge des während des Versuches entstandenen Fettes. Obwohl der Fettgehalt der beiden zuletzt geschlachteten Schweine nicht unerheblich verschieden war (36% und 45%), was darauf hindeutete, dass diese zu Anfang nicht von gleicher Zusammensetzung mit dem Controlschweine waren, so reichte doch, wollte man nicht ganz abnorme Zahlen für die Anfangs- Zusammensetzung der

[1] Zeitschrift des landw. Vereines in Bayern. Aug. 1881.

zwei Schweine annehmen, das Fett der Nahrung und das aus dem im Körper zersetzten Eiweiss möglicherweise entstandene, nicht zur Deckung des zugewachsenen hin, so dass man zur Schlussfolgerung gedrängt wurde: ein grosser Theil des Körperfettes muss aus Kohlehydraten entstanden sein.

Viel früher haben Lawes und Gilbert[1] (1850) sowie Weiske und Wild[2] (1873) ähnliche Versuche, bei denen das Versuchsthier sowie am Anfange des Versuches ein demselben gleiches analysirt wurden, angestellt, ohne indess mehr als die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit der Fettbildung aus Kohlehydraten nachgewiesen zu haben.

Das grosse Interesse, das die Lösung dieser Frage bietet, und die Wichtigkeit derselben, für die Fütterungs- und Ernährungslehre, liessen es uns wünschenswerth erscheinen, nochmals an dieselbe heranzutreten, und zu versuchen auf einem anderen vollkommen einwurfsfreien Wege, nämlich durch Vergleich sämmtlicher Einnahmen und Ausgaben während einer längeren Periode zum Ziele zu gelangen.

Zu unserem Versuche, der gleichzeitig mehrere Nebenfragen, von denen hier vorderhand abgesehen werden kann, entscheiden sollte, diente ein verschnittenes männliches Schwein der Yorkshire Race, das gleichzeitig mit den zu anderen Zwecken bestimmten, Ende Juli 1881 im Alter von zwei Monaten angekauft wurde. Vom 17. September an bekam dasselbe als Futter Gerstenschrott, und zwar anfänglich 1 Klgr. und später steigend bis zu 2 Klgr. pro Tag. Am 22. Juni 1882 wurde die Gerste theilweise durch Reis ersetzt und vom 25. Juni an bis zum Schlusse des Versuches täglich 2 Klgr. Reis verfüttert. Die Fütterung und das Lebendgewicht während des Vorversuches waren:

Datum	Lebendgewicht	Fütterung
17/9 1881 ...	35 Klgr.	Gerste
21/6 1882 ...	117·5 „	von 1—2 Klgr. pro Tag.
22/6 „ ...	— „	1·5 Klgr. Gerste, 0·5 Klgr. Reis
23/6 „ ...	— „	1 „ „ 1 „ „
24/6 „ ...	— „	0·5 „ „ 1·5 „ „

[1] Philos. Transact. II. 1859. pag. 520 und 532—33.

[2] Zeitschrift für Biologie. 10. Bd. pag. 1.

25/6 1882...	120·0 Klgr.	2 Klgr. Reis pro Tag
9/8 „ ...	140·0 „	

Den Reis wählten wir als Futtermittel, weil er für den beabsichtigten Zweck am besten entsprach, nachdem er nur sehr wenig Fett und stickstoffhaltige Substanzen enthält und letztere überdiess nur in Form von Proteïn. Ausserdem lag die Erfahrung vor, dass bei diesem Futter die Schweine sehr gut gedeihen.

Mit Beginn der Reisfütterung kam das Thier in einen geräumigen, auf hohen Füssen stehenden länglichen Stall, der aus Latten gefertigt und um das Nagen am Holze zu verhindern, mit Blech ausgeschlagen war; an der Stirnseite befand sich ein Ausschnitt, durch den das Thier bequem Kopf und Hals, nicht aber gleichzeitig die Beine herausstecken konnte. An diesen Ausschnitt liess sich von aussen der ebenfalls auf Füssen stehende und in einem Kasten befindliche Futtertrog anschieben. Der nach oben zu öffnende Kasten war gleichfalls mit Blech ausgeschlagen und so construirt, dass etwa herumgeschleuderte Futtertheile wieder zurück in den Trog fallen mussten. Die ganze Vorrichtung erlaubte dem Thiere sehr bequem stehend zu fressen ohne indessen in den Trog steigen zu können oder Futter zu verzetteln. Der ganze Stall war wegen des Harnabflusses schwach geneigt und aus demselben Grunde die rückwärtige Hälfte des Bodens mit Blech beschlagen und mit einer Ablaufrinne versehen. Das Thier gewöhnte sich bald dort Harn und Koth abzusetzen. Stroh, Matratzen oder dergleichen als Unterlage erhielt dasselbe nicht, es schien sich auch ohne einer solchen sehr wohl zu befinden. Diese ganze Einrichtung hatte den Zweck, das Thier zu isoliren und gleichzeitig an den während des Bilanzversuches zu benützenden Stall zu gewöhnen. Nachdem es uns trotz vieler Versuche, wegen der Bauart und des Eigensinnes der Schweine, auf keine Art gelang, den Harn durch irgend einen am Thiere selbst befestigten Apparat verlustlos zu sammeln, haben wir schliesslich die Stalleinrichtung so getroffen, dass ohne besondere Vorrichtung aller Harn aufgefangen werden konnte. Zu diesem Behufe war der Boden des 140 Ctm. langen, 60 Ctm. breiten Versuchsstalles aus zwei von vorne, beziehungsweise hinten gegen die Mitte etwas geneigten starken Glasplatten gebildet, ebenso die Seitenwände

mit je zwei 35 Ctm. hohen Glasplatten bekleidet. Die Fugen zwischen den horizontal liegenden und aufrechtstehenden Glasplatten wurden mit Glaserkitt verstrichen. Die etwas breitere querlaufende Fuge zwischen den zwei Bodenplatten diente zum Ablaufen des Harnes. Unter dieser befand sich eine geneigte Rinne, die durch einen Rohransatz in die seitlich unter dem Stalle stehende Sammelflasche führte. Im Übrigen war der Stall ganz ähnlich dem früher beschriebenen eingerichtet. Das Stehen und Liegen auf den Glasplatten bereitete wider Erwarten dem Thiere keine besondere Unbequemlichkeit. Die Dimensionen waren so gewählt, dass beim Harnlassen der Strahl gewöhnlich die Fuge direct treffen musste; ein Herumspritzen des Harnes fand wegen der geringen Höhe aus der der Strahl kam, nicht statt. Die untere Kante der Platten wurde, um ein allfälliges Haftenbleiben von Harntropfen zu verhindern, eingefettet, überdies der Boden nach jedem Harnlassen oder mindestens mehrere Male im Tage mit destillirtem Wasser abgespült, eine Arbeit, die durch das seltene immer durch Erheben des Thieres signalisirte Harnen, wesentlich erleichtert wurde. Das Spülwasser fingen wir getrennt auf und berechneten aus dessen Stickstoffgehalt die Menge des darin enthaltenen Harnes, die niemals mehr als 40—50 CC. pro Tag betrug. Das Aufsammeln des Kothes bot keinerlei Schwierigkeit. Der Koth war von sehr dicker breiiger Consistenz und wurde immer ganz am hinteren Ende des Stalles auf die Glasplatte abgesetzt. Der Stall stand gewöhnlich neben dem Kasten des Respirationsapparates, in welchen er sodann sammt dem Thiere an den Tagen, an denen Respirationsversuche stattfanden, geschoben wurde. Die Temperatur des Versuchsraumes schwankte zwischen 15—19° C. Die zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden waren in Kurzem folgende:

Reis und Koth: Futteranalyse und Kohlenstoff-Bestimmung in bekannter Weise. Stickstoff nach Dumas und Will-Varrentrap. Harn: Specifisches Gewicht bestimmt bei 15° mit der Westphal'schen Wage. Stickstoff im Harn und in den unter Oxalsäure Zusatz eingeengten Spülwässern, täglich mit unterbromigsaurem Natron im Azotometer. Aus dem Stickstoff-Gehalt des Spülwassers wurde die demselben entsprechende Harnmenge

(40—50 CC. pro Tag) berechnet. Gesammtstickstoff des Harns durch Eindampfen von 25 CC. mit Bimssteinpulver unter Zusatz von Oxalsäure im Hoffmeister'schen Schälchen, und glühen mit Natronkalk. Kohlenstoff durch Eindampfen von 200 CC. mit pulverigem Kupferoyxd und Elementaranalyse. Asche nach den gebräuchlichen Methoden, durch Lungen und Haut ausgeschiedene Kohlensäure mit Hilfe des an der k. k. landwirthschaftlichen chemischen Versuchsstation befindlichen grossen Respirationsapparates nach Pettenkofer's System. Vor Beginn und nach Schluss der Versuche überzeugten wir uns durch 24stündige Controlversuche mit brennenden Stearinkerzen, die annähernd gleich viel Kohlensäure wie das Versuchsschwein lieferten, vom richtigen Functioniren des Apparates.

Sämmtliche Bestimmungen wurden mindestens doppelt ausgeführt.

Was die Ausführung des Bilanzversuches selbst anbelangt, so gestaltete sich diese soweit die vorliegende Frage dabei in Betracht kam, folgendermassen:

Der Versuch begann am 9. August 1882, 7 Uhr Früh, und endete am 16. Aug. 7 Uhr Früh, umfasste also einen Zeitraum von sieben Tagen, während welcher alle Einnahmen und Ausgaben controlirt wurden. Das Lebendgewicht betrug zu Anfang 140 Klgr., zu Ende 143·5 Klgr. die Zunahme demnach 3·5 Klgr. oder 0·5 Klgr. pro Tag. Der zur Fütterung für diese sieben Tage nothwendige Reis wurde vor Beginn von dem gut gemischten Vorrathe in sieben Portionen à 2 Klgr. abgewogen und gleichzeitig eine Durchschnittsprobe von 1 Klgr. zur Analyse entnommen. Die tägliche Ration von 2 Klgr. Reis wurde mit 4 Ltr. Wasser weich gekocht, in drei gleiche Theile getheilt und jede dieser drei Portionen vor der Verabreichung, welche um 7 Uhr Früh, 1 Uhr Mittags und 7 Uhr Abends stattfand, mit 2 Ltr. warmen Wasser zu einem dicken Brei angemacht. Das Schwein bekam auf diese Art pro Tag 10 Ltr. Wasser und ausserdem noch 15 Grm. Kochsalz. Die Zusammensetzung des Reises war folgende:

Wasser	13·00 %	$C = 38·53$ %
Proteïn.....	5·92 „	$N = 0·94$ „
Fett	0·40 „	

Stärke	80·16 %
Cellulose	0·10 „
Reinasche	0·42 „
	100·00 „

Die directe Stärkebestimmung ergab 80·05 %. Der *N*-Gehalt betrug nach Dumas 0·931, nach Will-Varrentr. 0·950, im Mittel demnach 0·94 %.

Das Thier frass das vorgelegte Futter täglich sauber auf, mit Ausnahme des letzten Tages, an dem ein kleiner Rückstand[1] entsprechend 95 Grm. lufttrockener Reis übrig blieb. Die täglich verzehrten Mengen Reis und die damit aufgenommenen Bestandtheile finden sich in nachstehender Zusammenstellung verzeichnet.

I. Futtertabelle.

Verzehrt	9.—14. Aug. täglich	15. August	In Summa	Durchschnittlich pro Tag
Lufttr. Substanz	2000 Grm.	1905 Grm.	13905	1986·4 Grm.
darin waren enthalten Gramm:				
Wasser	260·0	247·6	1807·6	258·2
Trockensubstanz..	1740·0	1657·4	12097·4	1728·2
Proteïn	118·4	112·8	823·2	117·6
Fett	8·0	7·6	55·6	7·94
Stärke	1603·2	1527·0	11146·2	1592·31
Cellulose	2·0	1·9	13·9	1·99
Asche	8·4	8·0	58·4	8·34
Kohlenstoff.....	770·6	734·0	5357·6	765·37
Stickstoff	18·8	17·9	130·7	18·67

Hiezu kamen noch pro Tag 10 Ltr. Wasser und 15 Grm. Kochsalz im Ganzen 70 Ltr. Wasser mit 12·4 Grm. Glührückstand und 105 Grm. Kochsalz.

[1] Streng genommen ist dieser nicht ganz auf Rechnung des letzten Tages zu stellen, da täglich einige Körner Reis zurückblieben, die sich mit der nächsten Ration vermischten und erst am Schlusse die Rückstände quantitativ gesammelt und gewogen wurden.

Diesen Einnahmen des Schweines stellen sich die Ausscheidungen in Koth, Harn und in den Respirationsproducten gegenüber. Dabei gilt es vor Allem zu erwägen, ob die in bestimmten Zeiträumen ausgeschiedenen Mengen auch der gleichzeitig aufgenommenen Nahrung entsprechen. In unserem Falle kann dies mit Sicherheit angenommen werden, denn einerseits ging dem Versuche eine 45tägige gleichartige Fütterung voraus, anderseits ist die Verdauungszeit des Schweines eine kurze, die Versuchsperiode dagegen war eine ziemlich lange, so dass sich ein etwa am Anfange oder Ende begangener Abgrenzungsfehler wenig bemerklich machen konnte. Soweit es sich bei diesen Erwägungen um den Koth handelt, kommt dabei noch dessen sehr geringe Menge in Betracht. Der Koth wurde in unserem Falle häufig nicht täglich, sondern oft erst jeden zweiten Tag entleert. Im frischen Zustande reagirte er schwach sauer. Derselbe war gewöhnlich mit Schleim durchsetzt und stets stärkefrei. Die während des Versuches abgegebenen Mengen und die Zusammensetzung des Kothes sind aus Tabelle II und III zu ersehen.

II. Zusammensetzung des Kothes.

Datum	In 100 Trockensubstanz sind enthalten:					
	Proteïn	Fett	*N*-freie Substanz	Asche	*C*	*N*
9. August	48·93	10·81	27·85	12·41	48·21	7·83
10.	50·98	10·50	26·59	11·93	48·67	8·16
11.	51·11	9·74	29·35	9·80	47·67	8·18
12/13	59·37	10·48	17·60	12·55	48·79	9·50
14—15	55·46	12·01	20·76	11·77	48·88	8·87

Der Koth wird gewöhnlich als das Residuum der Nahrung betrachtet und unter Vernachlässigung der demselben beigemischten Stoffwechselproducte, die Differenz zwischen der aufgenommenen Nahrung und dem Kothe, als der verdaute Antheil der Nahrung angesprochen. Sobald die Kothausscheidung eine reichliche ist, kann dies auch ohne wesentlichen Fehler geschehen. In unserem Falle jedoch machen die Stoffwechselproducte einen

nicht unerheblichen Theil des Kothes aus. So besteht besonders der in Äther lösliche, als Fett bezeichnete Antheil des Kothes

III. Ausgeschiedene Mengen.

Gramme:

Datum	Koth		Proteïn	Fett	*N*-freie Subst.	Asche	*C*	*N*
	frisch	trocken						
9. Aug.	107·0	33·61	16·45	3·63	9·36	4·17	16·20	2·63
10.	115·7	38·46	19·61	4·04	10·23	4·58	18·72	3·14
11.	55·3	17·99	9·19	1·75	5·28	1·76	8·58	1·47
12.—13.	166·0	49·46	29·36	5·18	8·69	6·21	24·13	4·70
14.—15.	103·7	33·42	18·53	4·01	6·94	3·93	16·34	2·96
Summa	547·7	172·94	93·14	18 61	40·50	20·65	83·97	14·90
Tages-durch-schni t	78·25	24·71	13·31	2·66	5·79	2·95	11·996	2·13

zum allergrössten Theile aus Producten der Stoffmetamorphose.

Versetzt man den in Äther löslichen Bestandtheil des Kothes, nach dem Verdunsten des Äthers, mit alkoholischer Kalilauge und titrirt mit Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator zurück, so findet man, dass annähernd die Hälfte der als Fett bezeichneten Substanz aus freien, sofort schon in der Kälte verseifbaren Säuren besteht. Nur ein kleiner Theil wird erst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, besteht also aus Glyceriden, beziehungsweise Neutralfetten. Die Menge dieser beträgt kaum ein Viertel des Ätherextractes. Der Rest besteht hauptsächlich aus Cholesterin und Gallenbestandtheilen, die sich übrigens auch unter den freien Säuren finden. Ein Theil der stickstoffhältigen Substanzen des Kothes ist gleichfalls den Stoffwechselproducten zugehörig, was daraus hervorgeht, dass durch Wasser sowohl kleine Mengen Stickstoff als Schwefel in Lösung gehen. Wenn wir dennoch im Folgenden die Verdaulichkeit des Reises aus der Differenz zwischen den verzehrten und im Kothe ausgeschiedenen Mengen berechnen, so geschieht dies nicht blos um der üblichen Annahme zu folgen, sondern desswegen, weil

es keine brauchbaren Methoden gibt, den Antheil der Stoffwechselproducte im Kothe zu ermitteln und weil die absoluten Mengen des von unserem Schweine ausgeschiedenen Kothes so gering sind, dass sie ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat bleiben.

IV. Verdaulichkeit des Reises.

	Verzehrt Gramm		Im Koth Gramm		Verdaut Gramm		Von der Nahrung sind verdaut
	In Summa	pro Tag	In Summa	pro Tag	In Summa	pro Tag	
Trockensubst...	12097·4	1728·2	172·94	24·71	11924·46	1703 49	98 57%
Proteïn.....	823·2	117·6	93·14	13·31	730·06	104 29	88 68
Fett	55·6	7·94	18·61	2·66	36·99	5 28	66 53
N-freie Subst...	11146·2	1592·31	40·50	5·79	11105·7	1586 52	99 63
Asche	58·4	8·34	20·65	2·95	37·75	5 39	64 64
Kohlenstoff	5357·6	765·37	83·97	12·00	5273·63	753 37	98 43
Stickstoff.....	130·7	18·67	14·90	2·13	115·80	16 54	88 68

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten wird sich die factische Verdaulichkeit etwas höher stellen, als die im Vorstehenden berechnete, namentlich soweit das Fett in Betracht kommt, um ein Geringes erhöht sich auch die des Proteïns und vielleicht der Asche; letzterer desshalb, weil im Kothe möglicherweise auch ein Theil der im Wasser enthaltenen Mineralstoffe ausgeschieden wird. Das Kochsalz erscheint dagegen, wie hier bemerkt werden mag, nahezu vollständig im Harne.

Der Harn war klar, gelblich gefärbt und von schwach saurer oder neutraler Reaction. Die täglich ausgeschiedene Gesammtmenge zeigt einige Schwankungen, die sich dadurch erklären, dass sich der 24stündige Harn nur sehr schwer genau abgrenzen liess, indem der Harn überhaupt nur nach langen Zwischenpausen und zu dem der Morgenharn mitunter vor, manchmal aber auch erst einige Stunden nach der Frühfütterung, während welcher das Auswechseln der Sammelflasche stattfand, gelassen wurde. Der letzte Harn wurde am 16. um 6 Uhr Früh aufgefangen.

In nachstehender Tabelle sind die täglich gelassenen Gesammtmengen, das specifische Gewicht, und die Zusammensetzung des Harnes, so weit sie uns hier interessiren, angeführt.

V. Harntabelle.

Datum	Harngesammtmenge	specifisches Gewicht	Stickstoff			Kohlenstoff	
			azotometrisch in 100 Grm.	Gesammtmenge in 100 Grm.	pro Tag	in 100 Grm.	pro Tag
9. August	8245·5	1·005	0·114	0·141	11·626	0·142	11·709
10.	6650·0	1·007	0·130	0·152	10·108	0·158	10·507
11.	6460·0	1·007	0·129	0·150	9·690	0·158	10·207
12.	7918·0	1·004	0·112	0·151	11·956	0·154	12·194
13.	6553·5	1·005	0·139	0·164	10·748	0·184	10·194
14.	6739·0	1·007	0·144	0·149	10·041	0·141	11·604
15.	6156.5	1·006	0·122	0·147	9·050	0·172	9·790
Summa	48735·5				73·219		76·205
Durchschnitt pro Tag	6960·3				10·46		10·887

Wie ersichtlich, ergab die Bestimmung des Stickstoffs mit unterbromigsaurem Natron weniger als die Verbrennung mit Natronkalk, was darauf hindeutet, dass nicht der Gesammte Stickstoff in Form von Harnstoff im Harne enthalten ist. Thatsächlich konnte aus dem mit Kalilauge eingedampften Harn nach dem Ansäuern durch Extraction mit Äther, Benzoësäure isolirt werden; der Harn enthielt demnach Hippursäure, die directe Prüfung darauf ergab blos ein zweifelhaftes Resultat. Ferner liessen sich Spuren von Harnsäure qualitativ nachweisen. Dass der Harn ausser Harnstoff noch kohlenstoffreichere organische Substanzen enthalten musste, ist auch aus dem Verhältnisse von $N:C$, das nahezu wie 1:1 ist, zu entnehmen; während der Harnstoff weniger als halb so viel Kohlenstoff als Stickstoff enthält.

Die Bestimmung der durch Lungen und Haut ausgeschiedenen Kohlensäure geschah an zwei Tagen, und zwar am 3. und 6. Versuchstage. Der Rauminhalt unseres Respirationskastens beträgt 22 CM. Das durchgesogene Luftquantum belief sich auf

circa 50 CM. pro Stunde. Jeder Versuch begann um 7 Uhr Früh und dauerte 24 Stunden. Der Kohlensäure-Gehalt sowohl der einströmenden als abströmenden Luft wurde durch je vier Controlbestimmungen ermittelt.

Während des Versuches musste behufs Fütterung Einer von uns kurze Zeit im Kasten verweilen. Nachdem wir durch einen 8stündigen Versuch die während unseres Aufenthaltes im Kasten pro Minute entwickelte Kohlensäure bestimmt hatten, konnten wir diese schliesslich in Abschlag bringen. Die zur Bestimmung der ausgeschiedenen Kohlensäure nothwendigen Daten ergeben sich aus Folgendem:

Versuch am 11. August. Mittlere Temperatur 18·0°.

Durch den Respirationskasten geströmte Luft = 1180·55 CM.

CO_2 in der eingeströmten Luft ..... = 0·6335 Grm. pro CM.

„ „ „ abgeströmten „ = 2·0176 „ „ „

Differenz = 1·3841 „ „ „

CO_2 in der Gesammtmenge der durchgeströmten Luft = 1634·00 Grm.

„ am Schlusse im Kasten verblieben..... = 31·02 „

1665·02 „

Hievon ab die durch acht Minuten langes Verweilen eines Menschen im Kasten erzeugte CO_2.... = 5·02 „

Kohlensäure vom Versuchsthier producirt ... = 1660·00 „

entsprechend 452·72 Grm. Kohlenstoff pro 24 Stunden.

Versuch am 14. August. Mittlere Temperatur 18°.

Durch den Respirationskasten geströmte Luft = 1182·78 CM.

CO_2 in der eingeströmten Luft ..... = 0·5811 Grm. pro CM.

„ „ „ abgeströmten „ = 1·9655 „ „ „

Differenz = 1·3844 „ „ „

CO_2 in der Gesammtmenge der durchgeströmten Luft = 1637·42 Grm.

„ am Schlusse im Kasten verblieben..... = 30·98 „

1668·40 „

Hievon ab CO_2 für sieben Minuten langes Verweilen im Kasten ..... = 4·40 „

Kohlensäure vom Versuchsthier producirt ... = 1664·00 „

entsprechend 453·81 Grm. Kohlenstoff pro 24 Stunden.

An der Hand der bisher gewonnenen Resultate ist es nun möglich, die Stickstoff- und Kohlenstoffbilanz aufzustellen und damit zu einem Urtheile über den Fettumsatz und die Quelle des Fettes zu gelangen.

Stellt man die Stickstoff- und Kohlenstoffmengen in den Ausscheidungen des Schweines nebeneinander, so erhält man folgende Zahlen:

VI. Kohlenstoff- und Stickstoff-Ausgabe.

	Kohlenstoff ausgeschieden in			Stickstoff ausgeschieden in	
	Koth	Harn	Respirat. Gasen	Koth	Harn
9. August	16·20	11·71	—	2·63	11·63
10.	18·72	10·51	—	3·14	10·11
11.	8·58	10·21	452·72	1·47	9·69
12.	0·00	12·19	—	0·00	11·96
13.	24·13	10·19	—	4·70	10·75
14.	0·00	11·60	453·81	0·00	10·04
15.	16·34	9 79	—	2·96	9·05
Summe	83·97	76·21	—	14·90	73·22
Im Durchschnitt pro Tag	12·00	10·89	453·26	2·13	10·46
Im Ganzen pro Tag:	476·15 Grm.			12·59 Grm.	

Die befriedigende Gleichmässigkeit der täglichen Stickstoff- und Kohlenstoff-Ausgabe lässt es gestattet erscheinen, aus den Summen die durchschnittliche Ausgabe pro Tag zu berechnen. Vergleicht man diese mit der durchschnittlichen täglichen Einnahme (Tab. V), so ergibt sich für den Kohlenstoff- und Stickstoff-Umsatz pro Tag:

Kohlenstoff			Stickstoff		
Einnahme	Ausgabe	Im Körper verblieben	Einnahme	Ausgabe	Im Körper verblieben
765·37	476·15	289·22	18·67	12·59	6·08

Es ist demnach eine verhältnissmässig grosse Menge Kohlenstoff und nur wenig Stickstoff zum Ansatz gelangt.

Berechnet man durch Multiplication mit dem conventionellen Factor 6·25 den angesetzten Stickstoff auf Eiweiss, so ergibt sich ein täglicher Ansatz von 38 Gr. Eiweiss. Der im Körper verbliebene Kohlenstoff gehört theilweise dem angesetzten Eiweiss an, und nur der nach Abzug des Eiweiss-Kohlenstoffes bleibende Rest muss, wenigstens zum weitaus überwiegenden Theil als Fett zurückgeblieben sein, nachdem sonst keine andere Kohlenstoffreiche und Stickstoff-freie Substanz in grösserer Menge im Thierkörper vorkommt.

Die 38 Grm. zum Ansatz gelangten Eiweiss enthalten, wenn man die gewöhnlich angenommene Zusammensetzung desselben ($N = 16\%$, $C = 53\%$) zu Grunde legt, 20·1 Gr. Kohlenstoff. Mithin entfallen von den im Körper verbliebenen Kohlenstoff

$= 289 \cdot 22$ Gr.

auf das angesetzte Eiweis ..... $= 20 \cdot 10$

und es verbleiben zur Fettbildung ..... $= 269 \cdot 12$ Gr. C

disponibel. Das Schweinefett enthält 76·5% C., somit entsprechen die 269·12 Gr. $C = 351 \cdot 8$ Gr. Fett, welche ausser dem Eiweiss gleichfalls zum Ansatz gelangt sein müssen.

Nun ist noch zu entscheiden, woher stammt das angesetzte Fett? Ein Theil des Fettes kann aus dem in der Nahrung schon fertig vorhandenen stammen. Nimmt man, in Anbetracht des über die Verdaulichkeit des Fettes Gesagtem, selbst an, dass das ganze Nahrungsfett wirklich verdaut und angesetzt wurde, so sind dies pro Tag 7·94 Gr. Ein anderer Theil des Fettes kann aus dem im Körper zerfallenen Eiweiss entstanden sein. Nach Henneberg können im Maximum aus 100 Theilen Eiweiss nach Abspaltung von Harnstoff 51·4% Fett entstehen. Das Mass für das im Körper zersetzte Eiweiss bildet der im Harne ausgeschiedene Stickstoff. In unserem Falle sind dies 10·46 Gr. pro Tag (Tab. V) entsprechend 65·4 Gr. Eiweiss; diese bilden im günstigsten Falle 33·6 Gr. Fett. Der nach Abzug dieses, noch verbleibende Rest des angesetzten Fettes muss neu entstanden sein, und zwar da ausser dem Eiweiss der einzige Bestandtheil der Nahrung, der die Elemente des Fettes enthält, die Stärke ist, aus

dieser. — Das zum Ansatze gelangte Fett vertheilt sich also folgendermassen:

Fett aus der Nahrung	7·9 Gr.	pro Tag
„ „ dem im Körper zerfallenen Eiweiss.	33·6 „	„
„ aus Kohlehydraten neu gebildet.	310·3 „	„
im Körper angesetzt	351·8 Gr.	pro Tag.

Es ist demgemäss, selbst wenn man alles Fett der Nahrung als verdaut annimmt und aus dem im Körper zerfallenen Eiweiss, die grösstmögliche Menge Fett entstehen lässt, immer noch 7—8mal mehr Fett aus Kohlehydraten entstanden In Wirklichkeit dürfte sich das Verhältniss noch günstiger für die Kohlehydrate stellen, so dass vielleicht nahezu das gesammte, zum Ansatz gelangte Fett aus denselben stammt.

Berechnet man die nach Vorstehendem zum Ansatz gelangten *N*- und *C*-Mengen anstatt auf Eiweiss und Fett auf Körpersubstanz, so ergibt sich ein täglicher Körpergewichtszuwachs, der mit dem thatsächlich gefundenen gut übereinstimmt. Nach Soxhlet's [1] Analysen des ganzen Körpers von zwei mit Reis gefütterten und mit unseren nahezu gleich schweren Schweinen, enthält die fettfreie Trockensubstanz im Mittel 12·64% *N* und es entsprechen 14·9% fettfreier Trockensubstanz, 59·9% fettfreier Körpersubstanz.

Berechnet man mit Hilfe dieser Daten, die einem täglichen Stickstoff-Ansatz von 6·08 Gr. entsprechende fettfreie Körpersubstanz, so stellt sich die Lebendgewichtszunahme beziehungsweise der Körperansatz unseres Schweines wie folgt:

Fett	351 Gr.
Fettfreie Körpersubstanz	193 „
Körpergewichtszunahme	544 Gr. pro Tag,

während thatsächlich eine solche von 500 Grm. durch directe Wägung des Thieres gefunden wurde. Dies ist gleichzeitig eine Art Probe auf die Richtigkeit unserer Resultate.

Wien, Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation, Juni 1883.

[1] A. a. O.

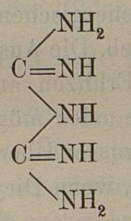
Über Isobutylbiguanid und seine Verbindungen.

Von **Alois Smolka,**
emer. Assistenten für Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

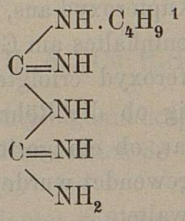
(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1883.)

Anschliessend an die Arbeiten über die im hiesigen Laboratorium studirten alkylirten Biguanide ging ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Maly an die Untersuchung des Isobutylbiguanids als Repräsentanten eines Biguanids mit kohlenstoffreicherem Alkoholradikal:



Bguanid $= C_2H_7N_5$



Isobutylbiguanid $= C_6H_{15}N_5$.

Das Isobutylamin ist aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen worden und es mag hier der absoluten Reinheit des Productes Erwähnung geschehen.

Als Ausgangspunkt diente beim Studium dieser Verbindungen wieder das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer, das sich ebenso leicht wie die übrigen analogen Verbindungen nach der Methode von Herth[2] darstellen lässt und desshalb zunächst beschrieben werden soll.

---

[1] Wobei die wahrscheinliche, aber noch näher festzustellende Annahme gemacht ist, dass sich das Alkyl in einer NH_2-Gruppe befindet.

[2] Monatshefte für Chemie, I. 88.

Schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer, $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4$.

Zum Zwecke seiner Darstellung wurde eine Lösung von reinem Kupfervitriol mit soviel Isobutylamin (etwa von 20% Gehalt) versetzt, bis eine dunkelblaue, völlig klare Flüssigkeit resultirte. Etwas erschwert gestaltet sich diese Operation insoferne, als das zuerst gefällte Kupferhydroxyd zu einer vollkommenen Lösung eines grossen Überschusses an Isobutylamin bedarf.

Die Lösung des Kupfersulfats in Isobutylamin wurde nun nach bekannter Vorschrift mit Dicyandiamid gesättigt und theils bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, theils im geschlossenen Rohr einer Temperatur von beiläufig 100° C. ausgesetzt. Im letzteren Falle hatte sich nach Ablauf von fünf Stunden das Isobutylbiguanidkupfersulfat an den Wandungen des Rohres in Form eines dunkelrothen, körnigen Überzuges angelegt, während die Flüssigkeit eine rothviolette Farbe zeigte; gleichzeitig schied sich aber, wenn auch in geringer Menge, braunes Kupferoxyd aus, das indessen beim energischen Schütteln des Röhreninhaltes am Glase fest haften blieb. Die Ausscheidung von Kupferoxyd erfolgte jedesmal beim Erhitzen auf 100° C. gleichgiltig ob die Röhre bloss zur Hälfte oder möglichst angefüllt war, ob ein geringerer oder sehr grosser Überschuss an Amin angewendet wurde, — nur dann nicht, wenn Dicyandiamid stark vorwaltete.

Wird die Darstellung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so bedarf es zur Ausscheidung der Dauer von ungefähr acht Tagen und die Verbindung ist heller gefärbt.

Die Mutterlaugen wurden über Nacht in Eis gestellt; auch aus ihnen schied sich noch etwas Sulfat aus, und diese Ausscheidung zeigte die lichteste Farbe unter den drei verschiedenen Portionen.

Die einzelnen Portionen wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure stehen gelassen.

In Bezug auf die Darstellung bei höherer Temperatur wurde später noch gefunden, dass eine zwischen 50° und 60° C. gelegene Temperatur am vortheilhaftesten ist, denn in diesem Falle

erfolgt die Ausscheidung von reinem Isobutylbiguanidkupfersulfat schon innerhalb 10—12 Stunden. Immer aber bleibt das Product bedeutender dunkler gefärbt, als die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Verbindung. Aus den weiter unten angeführten Ergebnissen der Wasserbestimmungen, die in den verschiedenen Portionen ausgeführt wurden, erhellt, dass die verschiedene Farbe derselben einen verschiedenen, respective fehlenden Wassergehalt zur Bedingung hat.

Zur Ermittelung der quantitativen Ausbeute wurden 4 Grm. Dicyandiamid mit der erforderlichen Menge von Kupfervitriol und Isobutylamin behandelt;

sie gaben auf 60° erhitzt . . . 9·299 Grm. (wasserfreies) Salz;
aus der Mutterlauge schieden sich in der Kälte noch ab . . . . . 0·637 Grm. (wasserfreies) Salz.

Zusammen . . . 9·936 Grm.

Nach der Bildungsgleichung:

$$2C_2H_4N_4 + 2C_4H_{11}N + CuSO_4 = (C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$$

sollten 11·271 Grm. wasserfreies Isobutylbiguanidkupfersulfat gewonnen werden; jene 9·936 Grm. stellen sonach 88·15% der theoretisch zu erhaltenden Menge dar.

Zu den nachstehenden Analysen dienten von verschiedenen Darstellungen herrührende, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. getrocknete Verbindungen.

1. 0·3175 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennung 0·3504 Grm. CO_2 = 0·09556 Grm. C und 0·1870 Grm. H_2O = 0·02077 Grm. H.

2. 0·1970 Grm. Substanz gaben 52·3 CC. N, entsprechend 0·05897 Grm. (Barometerstand = 729·8 MM., Temperatur = = 19° C.)

3. 0·5105 Grm. Substanz lieferten 0·2495 Grm. $BaSO_4$ = = 0·1028 Grm. SO_4.

4. 0·6975 Grm. Verbindung gaben 0·340 Grm. $BaSO_4$ = = 0·140 Grm. SO_4.

5. 0·5105 Grm. Substanz gaben 0·0845 Grm. Cu_2S = = 0·0675 Grm. Cu.

6. 0·6975 Grm. Substanz lieferten 0·1154 Grm. Cu_2S = = 0·09214 Grm. Cu.

In Procenten:

Wasserfreies schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$.

Berechnet	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C ....30·42%	30·10%	—	—	—	—	—	30·10%
H .... 6·34	6·54	—	—	—	—	—	6·54
N ....29·57	—	29·93	—	—	—	—	29·93
SO_4 ..20·28	—	—	20·14	20·07	—	—	20·10
Cu ...13·39	—	—	—	—	13·22	13·21	13·22

Wasserbestimmungen. Zu denselben ward die Substanz vorher über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht und dann bei 125° C getrocknet.

1. 0·57975 Grm. jener Verbindung, die sich aus der Mutterlauge in der Kälte (Eis) ausgeschieden hatte, verloren beim Trocknen 0·060 Grm. H_2O.

2. Von der Verbindung, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur bildete, wurden folgende drei Bestimmungen ausgeführt:

a) 0·7310 Grm. Substanz verloren bei 125° 0·0248 Grm. H_2O
b) 0·3280 „ „ „ „ „ 0·0115 „ „
c) 0·5850 „ „ „ „ „ 0·0210 „ „

3. Jene Substanz, die sich im Rohr bei 60° C. und darüber liegenden Temperaturen ausgeschieden hatte, enthielt nach zwei angestellten Versuchen bloss eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers.

Für eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ berechnet sich ein Wassergehalt von 10·24% (gefunden 10·35%), während $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4 + + H_2O$ 3·66% H_2O verlangt (gefunden im Mittel 3·50%).

Löslichkeitsbestimmung: 36·4345 Grm. Lösung von 18° C. hinterliessen nach dem Verdunsten 0·0095 Grm. (bei

125° C. getrockneten) Rückstand; es löst sich daher 1 Theil wasserfreien Salzes in 3834 Theilen Wasser, oder was dasselbe ist, 100 Theile Wasser von 18° C. lösen 0·26 Theile des wasserfreien Salzes. Alkohol und Äther lösen nichts.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer tritt zum Unterschiede von dem eigentlichen Biguanidkupfersulfat und den bis jetzt dargestellten alkylirten entsprechenden Verbindungen nur in Körnern und nie in Nadeln auf; es scheidet sich bei Temperaturen, die über 60° C. liegen, wasserfrei, bei gewöhnlicher Temperatur aus dem zu seiner Darstellung in einer concentrirten Lösung sich befindenden Gemenge von Kupfersulfat, Dicyandiamid und Isobutylamin mit einem Molecül Krystallwasser, — und endlich aus verdünnten Lösungen (wie sie die Mutterlaugen vorstellen) bei 0° C. mit drei Molekülen Krystallwasser aus. Die wasserfreie Verbindung ist carminroth, die einfach gewässerte rosenroth, das drei Molecüle Krystallwasser enthaltende Salz aber licht rosenroth gefärbt. Ihr Krystallwasser entlässt die Verbindung bei hinlänglichem Erhitzen auf 105—110° C. zwar vollständig, aber nur sehr langsam; verhältnissmässig rasch kann das Entwässern bei 125—130° C. erreicht werden. Eine Zersetzung findet selbst bei 140° noch nicht statt.

Salzsaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HCl + {}^1/_2H_2O$

Die Art seiner Darstellung war in dem Verhalten des Isobutylbiguanidkupfersulfats zu Chlorbaryum gegeben.

Das Sulfat wurde in Wasser suspendirt und mit der zur Umsetzung nöthigen Menge Chlorbaryum am Wasserbad erhitzt; in dem Maasse, als das rothe Sulfat verschwindet, scheidet sich an seiner Stelle schwefelsaurer Baryt aus, während die Flüssigkeit zugleich eine violette Farbe, zuletzt von prachtvoller Intensität, annimmt. Der ganze Process verläuft rasch und glatt und ist beendet, wenn der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt rein weiss ist und eine Probe des Filtrates mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gibt. Nach dem Abfiltriren vom Baryumsulfat wurde die violette Lösung des salzsauren Isobutylbiguanidkupfers am Wasserbade eingeengt und sodann zur Krystallisation hingestellt.

Analysen.

1. 0·2530 Grm. zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. getrockneter Substanz gaben 0·1517 Grm. AgCl und 0·0055 Grm. Ag = 0·0073 Grm. AgCl, zusammen 0·159 Grm. AgCl = = 0·03933 Grm. Cl.

2. 0·4586 Grm. Substanz gaben 0·2810 Grm. AgCl und 0·0075 Grm. Ag = 0·010 Grm. AgCl, zusammen 0·291 Grm. AgCl = 0·07198 Grm. Cl.

3. 0·4586 Grm. Substanz lieferten 0·0811 Grm. CuO = = 0·06475 Grm. Cu.

In Procenten:

Wasserfreies Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HCl$.

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	Mittel
Cl	15·83%	15·53%	15·70%	—	15·62%
Cu	14·14	—	—	14·12%	14·12

Wasserbestimmung. Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 125° C.

a) 0·2596 Grm. . . . . 0·005 Grm. H_2O,
b) 0·2580 „ . . . . . 0·0055 „ H_2O,

oder im Mittel 2·03% H_2O. Für ein halbes Molecül Wasser verlangt die Rechnung 1·97% H_2O.

Eigenschaften. Das salzsaure Isobutylbiguanidkupfer krystallisirt in blass rosenrothen, mikroskopischen Nadeln, die sich manchmal zu halbkugeligen und nierenförmigen, von Mohn- bis zur Hirsekorngrösse variirenden Aggregaten vereinigen; die Oberfläche der sphärischen Gebilde zeigt unter der Loupe eine körnige, rauhe Beschaffenheit, — man könnte die Halbkugeln etwa mit winzigen Himbeeren vergleichen.

Bei 140° zersetzt sich das Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat noch nicht. In Wasser löst sich die Verbindung mit tief violetter Farbe auf; eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass sich 1 Theil des wasserfreien Salzes in 37·76 Theilen Wasser löst,

oder: dass 100 Theile Wasser von 20° C. 2·65 Theile Substanz aufnehmen. In Alkohol ist die Verbindung unlöslich.

Legt man in die neutrale wässerige Lösung Zink oder Eisen, so wird das Kupfer quantitativ ausgefällt und in der Flüssigkeit befindet sich die salzsaure kupferfreie Base, das salzsaure Isobutylbiguanid.

Salpetersaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HNO_3$.

Die Darstellung geschah in der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Weise, nur dass hier selbstverständlich Baryumnitrat zur Anwendung kommen musste.

Analysen.

Da über die vorliegende Verbindung schon mit Rücksicht auf die Darstellungsweise kein Zweifel betreffs ihrer Zusammensetzung obwalten kann, so wurde die Salpetersäure bloss qualitativ nachgewiesen und eine Kupferbestimmung ausgeführt.

0·5680 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0902 Grm. CuO=0·072 Grm. oder 12·68% Cu. Für $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HNO_3$ berechnet sich der Kupfergehalt auf 12·65%.

Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht aufbewahrte Substanz verloren beim Trocknen bei 120° C. kein Wasser.

Eigenschaften. Nach dem Verdunsten im Vacuum bleibt das Salz in rosenrothen Krusten und kugeligen Aggregaten zurück, ähnlich dem Chlorhydrat. Beim Erhitzen am Platinblech verglimmt die Verbindung lebhaft, stösst nach Isobutylamin riechende Dämpfe aus und lässt schliesslich Kupferoxyd zurück. Im Wasser ist sie bedeutend schwieriger löslich, als das Chlorhydrat; denn ein Theil Salz löst sich erst in 73·15 Theilen Wasser von 26·5° C. oder 100 Theile Wasser von dieser Temperatur vermögen 1·37 Theile Substanz aufzulösen. Die wässerige Lösung ist violett.

Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$.

Behufs Darstellung der Kupferbasis wurde Isobutylbiguanidkupfersulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst

und mit Natronlauge versetzt. Es fiel ein rosenrother, sehr voluminöser Niederschlag heraus, der sich beim Kochen in Wasser mit rothvioletter Farbe löste. Aus der filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten das Isobutylbiguanidkupfer in Form von feinen, rosa gefärbten Nädelchen aus; sie wurden abgesaugt und nach dem Waschen mit kaltem Wasser über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht stehen gelassen.

Einfacher gestaltet sich die Darstellung der Kupferbase aus dem Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat oder dem Nitrat, wenn man dessen Lösung mit Natronlauge fällt.

Analysen.

1. 0·3290 Grm. bei 120° getrockneter Substanz wurden in verdünnter HCl gelöst und mit Zink in einer Platinschale versetzt; es resultirten 0·0542 Grm. metallisches Cu.

2. 0·4225 Grm. Substanz gaben unter gleichen Umständen 0·070 Grm. metallisches Cu.

In Procenten berechnet:

Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$.

Berechnet	Gefunden		
	I	II	Mittel
Cu....16·89%	16·47%	16·57%	16·52%

Die über Chlorcalcium getrocknete Verbindung verlor beim Erhitzen auf 120° nur eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers; sie enthält daher kein Krystallwasser.

Eigenschaften. Das Isobutylbiguanidkupfer stellt nach dem Absaugen und Trocknen ein dichtes Gefilz seidenglänzender rosenroth gefärbter Nadeln dar, die sich in Wasser nur schwierig zu einer rothvioletten Flüssigkeit lösen; heisses Wasser nimmt davon etwas mehr auf. Beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleiben kleine carminrothe Krystallkörner zurück. Bemerkenswerth ist die grosse Verwandtschaft der Verbindung zu Kohlensäure; dieser Umstand, wie überhaupt ihre starke Begierde sich mit Säuren zu verbinden, ferner die alkalische Reaction ihrer wässerigen Lösung, sowie endlich die Thatsache,

dass sie beim Kochen mit Salmiaklösung Ammoniak aus letzterer austreibt, stempeln sie zu einer kräftigen Base.

In verdünnter Salz- und Salpetersäure löst sich das Isobutylbiguanidkupfer mit Leichtigkeit auf; zuerst kommt es dabei zur Bildung des betreffenden Isobutylbiguanidkupfersalzes, beim Vorwalten der Säure findet jedoch Zerlegung statt, indem das Kupfer aus der Verbindung herausgelöst wird.

Die kupferfreie Basis und ihre Verbindungen.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Um es darzustellen, hielt ich die Methode Rathke's,[1] des Entdeckers vom Biguanid, ein, die er zur Gewinnung des schwefelsauren Biguanids zur Anwendung brachte, säuerte aber nicht an.

Schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer wurde mit Wasser fein verrieben, in ein Kölbchen gespült und am Wasserbade erhitzt, während ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff mehrere Stunden lang eingeleitet wurde. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelkupfer kam die klare Flüssigkeit behufs Concentration sowie Verjagung von Schwefelwasserstoff auf's Wasserbad und wurde schliesslich über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt.

Hier schieden sich grosse, wasserhelle Krystallblätter aus die nach einmaligem Umkrystallisiren lebhaft glänzende, durch sichtige Säulen darstellten.

Analysen.

1. 0·5675 Grm. völlig trockenes Sulfat gaben 0·3145 Grm. $BaSO_4 = 0·1295$ Grm. SO_4.

2. 0·3460 Grm. entwässerter Substanz lieferten 0·1950 Grm. $BaSO_4 = 0·0803$ Grm. SO_4.

Schwefelsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	Mittel
SO_4	23·30%	22·82%	23·21%	23·01%

[1] Bericht der deutschen chem. Ges. 12, 777.

Wasserbestimmung.

1. 0·6053 Grm. Sulfat verloren bei 110° . . 0·0359 Grm. H_2O.
2. 0·3726 „ „ „ „ „ . . 0·0238 „ „

Eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$(C_6H_{15}N_5)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$$

verlangt 6·15% H_2O, während im Mittel gefunden wurden 6·16%.

Eigenschaften. Die wasserhellen, harten, stark glänzenden Krystalle lassen nach keiner Richtung eine Symmetrie erkennen, gehören daher dem triklinischen Krystallsysteme höchst wahrscheinlich an. Sie sind luftbeständig, verwittern im Exsiccator nicht, wohl aber, wenn auch langsam, im Vacuum über Schwefelsäure. Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Salz zunächst, dann bräunt es sich, bläht sich etwas auf, stösst weisse, stark nach Isobutylamin riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine leicht verbrennliche Kohle.

In Wasser ist es leicht löslich: 1 Theil krystallisirten Salzes löst sich in 3·8 Theilen Wasser von 16° C., oder: 100 Theile Wasser von 16° lösen 26·3 Theile Salz. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird von Alkohol gefällt.

Es wurde auch versucht, einen Alaun darzustellen, der an Stelle des Alkalisulfates Isobutylbiguanidsulfat enthält. Zu dem Zwecke wurde das letztere mit der erforderlichen Menge schwefelsaurer Thonerde zur Krystallisation hingestellt; die Lösung dunstete aber zu einer undeutlich strahligen Masse ein.

Auch nach der Überschichtung der wässerigen Lösung mit Alkohol wurden nur wenig und undeutliche Krystalle erhalten, die aber Thonerde und organische Substanz neben Schwefelsäure und viel Wasser enthielten, daher vielleicht einen Alaun darstellten.

Saures Isobutylbiguanidsulfat $C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat wurde mit der erforderlichen Menge verdünnter titrirter Schwefelsäure versetzt, am Wasserbad etwas eingeengt und zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt; nach längerer Zeit krystallisirten grosse, wasserklare Blätter heraus.

Analyse:

0·2780 Grm. entwässerter Substanz gaben

0·2539 Grm. $BaSO_4 = 0·1046$ Grm. $= 37·63\%$ SO_4;

$C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4$ verlangt ..... $37·65\%$ „

Wasserbestimmung: 0·3072 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 110° C. 0·0290 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	$9·57\%$	$9·77\%$

Eigenschaften. Grosse, durchsichtige Tafeln, in Wasser bedeutend leichter als das neutrale Isobutylbiguanidsulfat löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer und wird von Alkohol gefällt.

Neutrales Isobutylbiguanidchlorhydrat $C_6H_{15}N_5 . HCl$.

Die erwärmte Lösung des neutralen Isobutylbiguanidsulfats schied nach dem Versetzen mit der zum Umsatz nöthigen Menge von Chlorbaryum schwefelsauren Baryt aus; es wurde davon abfiltrirt, das Filtrat am Wasserbade concentrirt und dann krystallisiren gelassen.

Analyse:

0·2210 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·1580 Grm. AgCl und 0·0038 Grm. Ag = 0·005 Grm. AgCl, zusammen 0·1630 Grm. AgCl = 0·04032 Grm.

oder ..... $18·24\%$ Cl.

die Rechnung verlangt für $C_6H_{15}N_5 . HCl$ ... $18·35\%$ Cl.

Eigenschaften. Nach öfterem Umkrystallisiren stellt das neutrale salzsaure Isobutylbiguanid lange dünne, leicht zerbrechliche, glashelle Prismen vor, die kein Krystallwasser enthalten. Bei Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 7·791 Grm. der bei 16·5° C. gesättigten Lösung 2·2285 Grm. trockenen Rückstand; es löst sich daher 1 Theil des Salzes in 2·5 Theilen Wasser, oder: 100 Theile Wasser von 16·5° C. nehmen 40 Theile der Verbindung auf. Die Lösung besitzt

neutrale Reaction und wird von Alkohol nicht gefällt. Das neutrale Isobutylbiguanidchlorhydrat schmilzt bei 216° C.; am Platinblech schmilzt es, entwickelt dann weisse, nach Isobutylamin riechende Dämpfe und hinterlässt schliesslich wenig Kohle.

Saures Isobutylbiguanidchlorhydrat $C_6H_{15}N_5 . 2HCl$.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah auf zweierlei Art: ein Mal wurde das neutrale Chlorhydrat mit der erforderlichen Menge von Salzsäure versetzt; das zweite Mal diente das saure Isobutylbiguanidsulfat zu seiner Gewinnung, indem es in der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Weise mit Chlorbaryum behandelt wurde. Nach dem Eindunsten am Wasserbade wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse.

0·5390 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·6598 Grm. AgCl und 0·0065 Grm. Ag = 0·0086 Grm. AgCl, zusammen 0·6684 Grm. AgCl = 0·16536 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5 . 2HCl$	Gefunden
Cl	30·87%	30·68%

Eigenschaften. Die wässerige Lösung krystallisirt sehr schwierig; aus Alkohol wird das Salz in wasserfreien Nadeln erhalten, die sich öfters zu federartigen Gebilden vereinigen. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt. An der Luft ist das Salz zerfliesslich; es reagirt sauer. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194° C.

Isobutylbiguanidplatinchlorid, $C_6H_{15}N_5 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$.

Die alkoholische Lösung des sauren Isobutylbiguanidchlorhydrates wurde mit überschüssigem Platinchlorid und Äther versetzt; da der dabei entstehende Niederschlag wieder verschwand, wurde das Ganze zur Trockene eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids wiederholt mit Äther geschüttelt, in Alkohol gelöst, wieder zur Trockene gebracht und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Analyse.

0.4804 Grm. der entwässerten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·1644 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt	34·67%	34·22%

Wasserbestimmung. 0·497 Grm. der exsiccatortrockenen Substanz verloren bei 110° 0·016 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4+H_2O$	Gefunden
H_2O	3·06%	3·22%

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt das Platindoppelsalz in gelben, vierseitigen, fächerförmig gruppirten Tafeln; die wässerige Lösung hinterlässt aus Nadeln bestehende, gelbe Krystallkrusten. In beiden Lösungsmitteln ist das Salz leicht löslich; auch von Äther wird es aufgenommen, aber bedeutend schwieriger, jedenfalls schwieriger als Platinchlorid. Das Krystallwasser entlässt es schwer und ist im trockenen Zustande sehr hygroskopisch.

Chromsaures Isobutylbiguanid $(C_5H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4+H_2O$.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat wurde in Wasser aufgelöst und mit überschüssigem neutralem Baryumchromat so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab. Der Process bedarf zu seinem Verlaufe längerer Zeit. Nach dem Erkalten und Filtriren zeigte das Filtrat keine Barytreaction, der Rückstand am Filter erwies sich als aus einem Gemenge von chromsaurem und schwefelsaurem Baryt bestehend.

Analyse.

0·2217 Grm. trockener Substanz gaben nach dem Glühen (unter Befeuchtung mit HNO_3) 0·0387 Grm. $Cr_2O_3 = 0·0266$ Grm. oder . . . . . 12·00% Cr,
$(C_6H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4$ verlangt . . . . . 12·14% Cr.

Wasserbestimmung.

1. 0·2330 Grm. Salz verloren bei 110° 0·0103 Grm. H_2O;
2. 0·3160 „ „ „ „ „ 0·0130 „ „

Berechnet für	Gefunden		
$(C_6H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4+H_2O$	I	II	Mittel
H_2O.....4·00%	4·42%	4·11%	4·27%

Eigenschaften. Das neutrale Isobutylbiguanidchromat krystallisirt in reingelben, durchsichtigen, luftbeständigen Krystallen, welche dem äusseren Anscheine nach ähnlich mit den Formen des neutralen Isobutylbiguanidsulfats sind. In Wasser lösen sie sich leicht auf; die Lösung ist gelb und nimmt auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure eine orange Farbe an, wahrscheinlich in Folge der Bildung des sauren Chromats.

Neutrales oxalsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2.H_2C_2O_4$.

Äquivalente Mengen von oxalsaurem Baryum und neutralem Isobutylbiguanidsulfat setzen sich beim Kochen leicht und vollständig um; in kürzester Zeit lässt die filtrirte Flüssigkeit keine Spur von Schwefelsäure mehr erkennen. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Verdunsten des Filtrates erhält man das Oxalat rein.

Analyse.

0·3624 Grm. trockener Substanz gaben 0·5512 Grm. CO_2 = = 0·1503 Grm. C und 0·2646 Grm. H_2O = 0·0294 Grm. H.

In Procenten:

Oxalsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2.H_2C_2O_4$:

Berechnet	Gefunden
C.....41·58%	41·47%
H .... 7·92 „	8·11 „

Eigenschaften. Das neutrale oxalsaure Isobutylbiguanid tritt in vierseitigen, durchsichtigen, wasserfreien Täfelchen auf,

die sich manchmal zu harten, rosettartigen Krystalldrusen vereinigen. Von Wasser wird ungefähr in derselben Menge wie das neutrale Isobutylbiguanid aufgenommen; die Lösung reagirt neutral.

Isobutylbiguanid $C_6H_{15}N_5=C_2N_5H_6(C_4H_9)$.

Die freie Basis wurde erhalten, indem das neutrale Isobutylbiguanidsulfat mit titrirtem Barytwasser von der Schwefelsäure befreit wurde. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit ward ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt; zur Krystallisation konnte die Substanz nicht gebracht werden, sie stellt vielmehr einen dicken Syrup dar. Die wässerige Lösung des Isobutylbiguanids reagirt stark alkalisch; aus Ammonsalzen treibt sie Ammoniak schon bei ganz gelindem Erwärmen aus. Mit den meisten Salzen der Schwermetalle, sowie mit denen des Al, Mg, Ca, Sr und Ba gibt sie sofort Niederschläge der betreffenden Oxydhydrate, was namentlich bei den letztgenannten drei Metallen bemerkenswerth erscheint.

Aus der Luft zieht die Lösung begierig Kohlensäure an und erstarrt bald in Folge der Bildung ihres Carbonates zu zerfliesslichen Nadeln.

Betreffend die Constitution des Isobutylbiguanids wurde eingangs in der Fussnote die Annahme gemacht, dass sich das Isobutyl in einer NH_2-Gruppe des Biguanids befinde.

Das Verhalten der freien Basis gegen Chloroform bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge spricht für die Zulässigkeit jener Ansicht; denn beim Erwärmen des genannten Gemisches macht sich sofort Carbylamin durch den bekannten Geruch bemerkbar. Da nun das Auftreten des Carbylamins für Amine sehr charakteristisch ist, so erscheint es als nicht unwahrscheinlich, dass das Alkyl in einer Amid-, und kaum in einer Imid-Gruppe den Wasserstoff ersetzt.

Mit Sicherheit kann aus dieser Reaction gefolgert werden, dass sich das Isobutylbiguanid bei Einwirkung von concentrirten Alkalien in der Wärme zunächst in Isobutylamin und Dicyandiamid spaltet.

Bemerkungen über den chemischen Charakter des Isobutylbiguanidkupfers und des Isobutylbiguanids.

α) Das Isobutylbiguanidkupfer.

E. Drechsel[1] lenkte im October v. J. die Aufmerksamkeit auf das interessante Verhalten, welches die von B. Gerdes[2] bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden erhaltenen Ammonplatindiammoniumverbindungen zeigen. Er führt an, dass das Chlorid und Nitrat in Wasser leicht, die freie Basis aber darin nur sehr schwer löslich ist und dass die Lösungen der ersteren durch kohlensaures Natron, doppelt chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gypswasser, Kieselflusssäure, oxalsaures Ammon, unterschwefligsaures Natron und Ferrocyankalium gefällt werden — kurz, dass die Ammonplatindiammoniumverbindungen sich gegen Reagentien den alkalischen Erden, speciell den Barytsalzen, ganz analog verhalten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Salzen des Isobutylbiguanidkupfers und aus einigen Beobachtungen Emich's[3] die er am Äthylbiguanidkupfer machte, folgt mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das im Folgenden Gesagte auch auf die Kupferverbindungen der übrigen Biguanide vollgiltig anzuwenden sei.

Zunächst sollen hier die gefundenen Thatsachen registrirt werden:

Das Isobutylbiguanidkupfer ist eine in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösliche Substanz, deren Lösung alkalisch reagirt, aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und auch zu sonstigen Säuren ein lebhaftes Vereinigungsbestreben zeigt. Mit den Chloriden der gewöhnlichen Schwermetalle, des Aluminiums und Magnesiums gibt sie Niederschläge der betreffenden Hydroxyde. Schwefelsäure, Oxalsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Kohlensäure bringen bei vorsichtigem

---

[1] Journ. f. pr. Chem. 26. 277.

[2] Journ. f. pr. Chem. 26. 257.

[3] Diese Monatshefte, IV. 399.

Zusatz in der Lösung der Kupferbasis rosenrothe Fällungen der entsprechenden Salze hervor; leichter lassen sich diese Niederschläge durch Zusatz von Salzen der genannten Säuren hervorrufen.

Erwärmt man die Kupferbasis mit Salmiaklösung, so wird Ammoniak in Freiheit gesetzt, das sich schon durch den Geruch sofort zu erkennen gibt.

Nach dem Angeführten lässt das Verhalten des Isobutylbiguanidkupfers eine gewisse Ähnlichkeit mit jenem des Barythydrats nicht verkennen.

Das Chlorhydrat und Nitrat der Kupferbasis sind in Wasser löslich, das Sulfat, Carbonat, Phosphat, Oxalat und Borat sind kaum löslich.

Das Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat gibt daher die folgenden Reactionen:

1. Fixe Alkalien rufen sofort einen dicken, rothen Niederschlag der freien Kupferbasis hervor; beim Erwärmen findet vollkommene Lösung zu einer tief violetten Flüssigkeit statt, falls genug Wasser vorhanden war.

2. Ammoniak erzeugt keine Fällung.

3. Natriumsulfat, ebenso Gypswasser erzeugen einen licht rosenroth gefärbten Niederschlag vom Sulfat der Kupferbasis.

4. Natriumcarbonat fällt gleichfalls rosenroth gefärbtes Carbonat.

5. Natriumphosphat schlägt das licht rosenrothe Phosphat der Kupferbasis nieder.

6. Borsaures Natron erzeugt ebenfalls einen rothen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn concentrirte Lösungen beider Körper auf einander einwirken.

7. Unterschwefligsaures Natron fällt auch roth.

7. Kaliumchromat, ebenso Bichromat geben voluminöse gelbe Niederschläge.

9. Kieselfluornatrium bringt eine licht rosenrothe Fällung hervor.

10. Oxalsaures Kali fällt ebenso.

11. Ferrocyankalium erzeugt einen graugelben Niederschlag, der von verdünnten Säuren in der Weise zersetzt wird, dass braunes Ferrocyankupfer ungelöst zurückbleibt.

Von Säuren werden alle vorgenannten Niederschläge gelöst, respective zersetzt, indem sich die Säure mit dem Kupfer zu einem Salze vereinigt, während das alkylirte Biguanid ebenfalls ein Salz für sich bildet. Ammoniak und Ammonsalze lösen die Niederschläge bald leichter bald schwieriger zu blauen Flüssigkeiten auf.

In Zusammenfassung des Dargelegten kann behauptet werden, dass das Isobutylbiguanidkupfer einen ähnlichen Charakter als Basis besitzt, wie der Baryt.

Schliesslich darf nicht übersehen werden, dass das Isobutylbiguanidkupfer auch hinsichtlich seiner Werthigkeit mit dem Verhalten des Baryums in Einklang zu bringen ist; so wie dieses tritt es zweiwerthig auf und unterscheidet sich hierin wesentlich von der Gerdes'schen Platinbase.

Die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten beider zeigt sich endlich auch noch in dem Umstande, dass die Löslichkeit des Sulfats, Nitrates und Chlorhydrates in der aufgezählten Ordnung zunimmt, sowohl bei der Kupferbasis wie beim Baryt.

β) Das Isobutylbiguanid.

Das Isobutylbiguanid ist eine kräftige, das Ammoniak leicht austreibende Base; seine Salze sind durchwegs leicht oder sehr leicht löslich. Auch das Platindoppelsalz wird von Äther aufgenommen. Mit den meisten Metallsalzen erzeugt es Niederschläge der betreffenden Hydroxyde und fällt selbst jene von Ba, Sr und Ca. Diese Eigenschaft stellt das Isobutylbiguanid in seinen Reactionen den Alkalien nahe, und zwar am nächsten dem Natron, sofern die Base weder durch Platinchlorid noch Weinsäure gefällt wird.

Der erdalkaliartige Charakter der Kupferbase geht also durch Austritt von Kupfer in einen alkaliartigen über.

Über Roemerit, Botryogen und natürlichen Magnesia-Eisenvitriol.

Von Dr. **J. Blaas,**
Docent an der Universität Innsbruck.

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1883.)

Im Jahre 1815 veröffentlichte Berzelius in den „Afhandlingar i Fysik etc." IV., pag. 307,[1] die Beschreibung und Analyse eines neuen Minerals unter dem Namen „rother Eisenvitriol".

Haidinger, der von Berzelius und Polheimer in Fahlun Stücke des Minerals erhalten hatte, beschrieb[2] das Mineral neuerdings genauer und fügte eigene Beobachtungen hinzu.

Hiernach wäre das Mineral ein wasserhaltiges Doppelsulfat von Eisen und Magnesia[3]. Über die Oxydationsstufe des Eisens konnte nicht volle Sicherheit gewonnen werden.

Haidinger schliesst daraus, dass beim Kochen der Lösung sich ein schwefelgelber Niederschlag abscheidet, dass letzterer (ein basisches Salz) ein integrirender Theil der Mischung sei. Krystallographisch gehört das Salz nach Haidinger dem monoklinen Systeme an. Seine Abbildung gibt eine ziemlich reiche Combination.

„Die Krystalle waren, obwohl sich ihre Gestalt im Ganzen genommen recht gut erkennen liess, zu unvollkommen gebildet, als dass die Winkel mehr als Annäherungen innerhalb zehn Minuten sein könnten. Die Krystalle sind nicht über zwei Linien lang und die Prismenflächen parallel ihrer Achse gestreift."

Optisch scheint das Mineral nicht geprüft worden zu sein. Wegen seiner Neigung, in kugeligen Gruppen zu verwachsen, welche selbst wieder nach Art der Beeren einer Traube aneinander-

[1] Analys af ett fossilt salt fran Fahlu grufva, och Insjö sänkning, af J. G. Gahn och J. Berzelius.

[2] Pogg. Ann. XII, 491, 1828.

[3] 5—9%; sie wird übrigens von Berzelius als Verunreinigung angesehen.

gelegt zu sein pflegten, wurde dafür der Name „Botryogen", Traubenbildner, gewählt.

Ein derartiges Exemplar befand sich damals in der Sammlung eines gewissen Herrn Allan in Edinburgh. Seitdem scheint jenes Mineral nur Wenigen zu Gesicht gekommen zu sein, auch dürfte die Mehrzahl dessen, was gegenwärtig in den Sammlungen unter diesem Namen fungirt, wie wir anzunehmen Grund haben, nichts mit jenem von Haidinger beschriebenen Minerale zu thun haben.

Wir werden später hierauf nochmal zurückkommen.

Im Jahre 1858 erschien in den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien[1] von J. Grailich die Beschreibung eines neuen Minerals, welches der Autor zu Ehren des Bergassessors Herrn A. Römer in Clausthal Roemerit nannte. Es wurde von Herrn Friedrich Ulrich, Berg- und Hüttenbeamten zu Oker bei Goslar gefunden. Nach einer von Ludwig Tschermak ausgeführten Analyse war das Mineral ein wasserhaltiges Doppelsulfat beider Oxyde des Eisens mit Zink; die krystallographische Untersuchung Grailich's führte auf ein monoklines Mineral. Sei es, dass den Messungen Grailich's zu wenig Vertrauen entgegengebracht wurde, sei es wegen der grossen Ähnlichkeit der chemischen Constitution des Minerals mit Botryogen, der sonst wohl charakterisirte Roemerit konnte es in den Lehrbüchern der Mineralogie zu keiner rechten Selbstständigkeit bringen und erschien meist in der Anmerkung bei Botryogen.

Seitdem ist unseres Wissens über beide Mineralien nichts Erhebliches publicirt worden, bis uns ein botryogen- oder roemeritähnliches Mineral aus Persien auf dieses Salz neuerdings aufmerksam machte.[2] Wir nannten das persische Mineral „Botryogen", da uns damals nur derbe Stücke vorlagen, auf welche im Verein mit dem Resultate der chemischen Vorprüfung die von Haidinger gegebene Charakteristik wohl angewendet werden konnte.

Erst das Resultat der quantitativen Analyse machte auf die grosse Ähnlichkeit dieses Salzes mit Roemerit aufmerksam. Doch wagten wir nicht trotz der bei dem nun vorgenommenen Vergleiche beider Mineralien in die Augen springende Ähnlich-

[1] Bd. XXVIII, pag. 272.

[2] Vide Sitzungsbericht der k. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Bd. LXXXVII, Jahrg. 1883, Märzheft.

keit im Abgange einer krystallographischen Bestimmung es definitiv dem Roemerit zuzurechnen und übergaben es daher vorläufig unter dem zuerst gewählten Namen der Öffentlichkeit.

Seitdem ist es jedoch gelungen, durch Zerschlagen eines grösseren derben Stückes in dessen Innerem, wenn auch sehr kleine, so doch gut messbare Krystalle aufzufinden, was die Veranlassung wurde, auch den Roemerit neuerdings einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

Herr Dr. C. Hintze (Inhaber der Firma Dr. Krantz in Bonn) hatte die Güte, mir sein sämmtliches Roemeritmaterial zur Verfügung zu stellen und es gelang mir auch in demselben und dem Materiale der hiesigen Sammlung eine grössere Zahl kleiner, aber meist gut entwickelter und messbarer Krystalle aufzufinden. Der Vergleich des persischen Minerals mit dem Roemerit ergab, wie damals in der chemischen Formel, so jetzt in der Krystallgestalt die vollste Übereinstimmung, gleichzeitig aber auch das interessante Resultat, dass die krystallographische Bestimmung des Roemerits von Grailich unrichtig war.

Der Roemerit gehört nämlich nicht dem monoklinen, sondern dem triklinen Systeme an, wie sorgfältige Messungen sowohl, als auch die optischen Verhältnisse unzweifelhaft ergaben. Bei der Neigung des Minerals zum monoklinen Habitus und wegen der relativ grossen und unvollkommen entwickelten Krystalle, an denen nur Messungen mit dem Handgoniometer gemacht werden konnten, wird der Irrthum Grailich's begreiflich.

Ich suchte mir aus dem Exemplare unserer Sammlung so wie aus dem mir von Herrn Dr. C. Hintze überlassenen Materiale mit grosser Mühe mehrere kleine, schön glänzende und gut messbare Kryställchen oder Krystallbruchstücke aus und lasse hier das Detail der Untersuchung zur Beurtheilung ihres Werthes folgen.

Die Krystalle des persischen Minerals sind meist dünn, tafelförmig durch Vorwalten des Brachypinakoids. Die Umrisse der Täfelchen auf diese Fläche gesehen erscheinen, nahezu rhombisch. Die übrigen an ihnen auftretenden Flächen sind nach der Grösse: die schiefe Basis, ein oder zwei Prismenflächenpaare, selten das Makropinakoid. Sie sind meist allseitig entwickelt, leider sehr klein und theilweise zerbrochen, die Flächen jedoch, wenn die

Krystalle nicht allzulange gesondert von der übrigen Masse in der Luft gelegen, noch spiegelnd.

Die von Dr. C. Hintze bezogenen Krystalle zeigen im Allgemeinen den gleichen Habitus. Gewöhnlich sind die Kanten der Prismenzone etwas kürzer als die der Zone über das Brachypinakoid und Basis, daher der Umriss der Täfelchen ein rhomboidaler ist. Ausserdem sind die Krystalle verhältnissmässig dicker als die persischen. Brachypinakoid und Basis sind parallel ihren Combinationskanten gestreift, entsprechend einer Spaltbarkeit nach diesen Flächen.

Die Prismenflächen sind in Folge häufiger Wiederholung und zahlreicher unter sehr stumpfen Winkeln aneinanderstossenden Combinationsflächen, von denen natürlich nur die breiteren gemessen werden konnten, längs gestreift. Zur Unterstützung der Vorstellung sind drei Projectionen der gemessenen Combination beigefügt.

Eine Übersicht der gemessenen Winkel und des Zonenverbandes zeigt die sphärische Projection Fig. 1, Fig. 2 gibt die Projection der Kanten auf das Brachypinakoid, Fig. 3 jene auf die Normalebene zu z.[1]

Die Axenebenen wurden so gewählt, dass hiedurch die Neigung zum monoklinen Habitus, den die Krystalle zeigen, zum Ausdrucke kommt. Um den vorwaltenden Prismen die einfachsten Indices zu sichern, wurde die auftretende Viertelspyramide nicht als Grundgestalt gewählt.

Die Messungen wurden mit einem grossen Jünger'schen Reflexgoniometer durchgeführt. Da die Reflexbilder theils wegen

[1] Es dürfte hier auch der Platz sein, auf einige störende Errata in Grailich's Arbeit aufmerksam zu machen, falls dies nicht etwa schon anderwärts geschehen ist.

Auf pag. 273 (l. c.) heisst es: „Fig. 1 stellt einen vollständig ausgebildeten Krystall dar. Er ist die Combination einer schiefen Säule (110) mit den beiden Pinakoiden (100) und (010) und der Schiefendfläche (001)."

Fig. 1 stellt jedoch nur die Combination (010) (110) (001) dar; doch findet sich die Fläche (100) wiederholt unter den Messungen. Fig. 2 ist sicherlich die Projection des Krystalls auf die Normale zu Z, auch sie lässt (100) vermissen.

In beiden Figuren ist irrthümlich die Schiefendfläche mit 100 bezeichnet.

Unrichtig ist dann auch die Bestimmung des Verhältnisses $a:b$ = tang. 39° 18′ : 1, wobei 39° 18′ = (110) (100) ist; wir sind ja nicht im rhombischen System!

der Flächenbeschaffenheit, theils in Folge der Kleinheit der Flächen meist sehr undeutlich und lichtschwach waren, mussten die meisten Kanten mit der Loupe gemessen werden und sie haben daher nur auf entferntere Annäherung an die Wirklichkeit Anspruch.

Es sind im Folgenden meist die Mittel aus wenigstens drei Wiederholungen jeder Messung mit Angabe der Maximaldifferenz derselben aufgeführt.

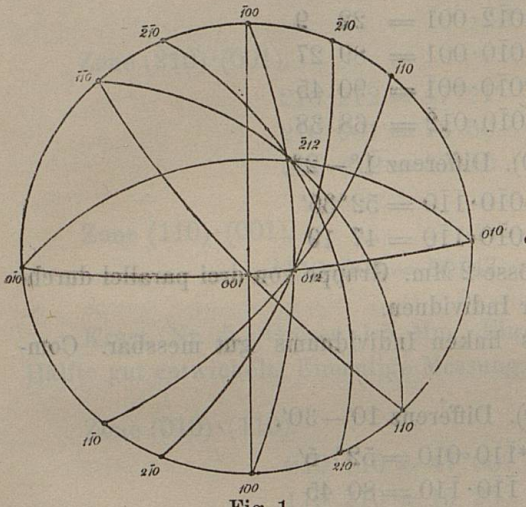


Fig. 1

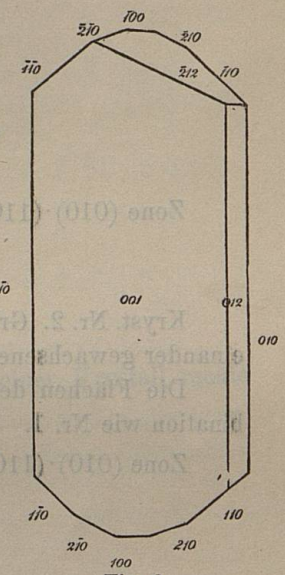


Fig. 3

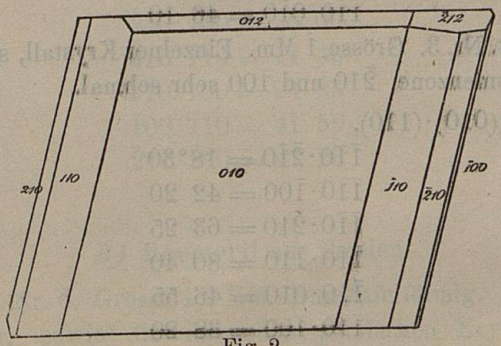


Fig. 2

A) **Roemerit** von Rammelsberg bei Goslar.

Kryst. Nr. 1. Grösse 1·5 Mm. Zwei parallel verwachsene Individuen; im linken treten vorn links mehrere schmale Prismen

flächen auf; ausserdem Brachypinakoid, Basis und Brachydoma, letzteres sehr schmal.

Die folgenden Winkelwerthe sind Mittel aus je drei Messungen, die Differenz der einzelnen schwankt bei der ersten Zone zwischen 10′ und 40′.

Zone (010)·(001).

$$012 \cdot 001 = 21°48'$$
$$012 \cdot 0\bar{1}0 = 111\ 15$$
$$0\bar{1}\bar{2} \cdot 00\bar{1} = 22\ 9$$
$$0\bar{1}0 \cdot 001 = 89\ 27$$
$$*0\bar{1}0 \cdot 00\bar{1} = 90\ 45$$
$$0\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}\bar{2} = 68\ 38$$

Zone (010)·(110). Differenz 1°—2°.

$$0\bar{1}0 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 52°35'$$
$$0\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}0 = 47\ 19$$

Kryst. Nr. 2. Grösse 2 Mm. Gruppe von drei parallel durcheinander gewachsener Individuen.

Die Flächen des linken Individuums gut messbar. Combination wie Nr. 1.

Zone (010)·(110). Differenz 10′—30′.

$$*\bar{1}\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}0 = 52°\ 5'$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{1}10 = 80\ 45$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}0 = 98\ 40$$
$$1\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}0 = 46\ 10$$

Kryst. Nr. 3. Grösse 1 Mm. Einzelner Krystall, sehr flächenreiche Prismenzone. $\bar{2}10$ und $\bar{1}00$ sehr schmal.

Zone (010)·(110).

$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 18°30'$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{1}00 = 42\ 20$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{2}10 = 63\ 25$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot \bar{1}10 = 80\ 40$$
$$\bar{1}10 \cdot 010 = 46\ 55$$
$$\bar{1}10 \cdot \bar{1}00 = 38\ 20$$
$$\bar{1}10 \cdot \bar{2}10 = 17\ 15$$
$$\bar{2}\bar{1}0 \cdot \bar{1}00 = 23\ 50$$
$$\bar{2}10 \cdot \bar{1}00 = 21\ 5$$
$$\bar{1}00 \cdot 010 = 85\ 15$$

Kryst. Nr. 4. Grösse 1 Mm. Ringsum entwickelter Krystall.

Zone (110)·(010). Differenz 30′ (*) bis 2°.

$010 \cdot \bar{1}10 = 46°40'$
$*010 \cdot 100 = 94\ 45$
$0\bar{1}0 \cdot 2\bar{1}0 = 62\ 23$
$0\bar{1}0 \cdot 100 = 84\ 21$
$110 \cdot 1\bar{1}0 = 81\ 23$
$110 \cdot 2\bar{1}0 = 65\ 40$

Zone $(\bar{2}10)\cdot(001)$.

$2\bar{1}0 \cdot 2\bar{1}\bar{2} = 47°21'$
$2\bar{1}0 \cdot 001 = 78\ 50$
$00\bar{1} \cdot 2\bar{1}\bar{2} = 52\ 45$

Zone (110)·(001).

$*110 \cdot 001 = 80°47'$

Kryst. Nr. 5. Grösse 1·5 Mm. Einzelner Krystall rechte Hälfte gut entwickelt. Einmalige Messung.

Zone (010)·(110).

$010 \cdot \bar{1}10 = 47°00'$
$\bar{1}10 \cdot \bar{2}10 = 15\ 25$
$\bar{1}10 \cdot \bar{1}00 = 38\ 25$
$\bar{2}10 \cdot \bar{1}00 = 23\ 00$
$\bar{2}\bar{1}0 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 17\ 36$
$\bar{2}\bar{1}0 \cdot \bar{1}00 = 24\ 23$
$\bar{1}00 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 41\ 59$
$\bar{2}10 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 47\ 23$

B) **Roemerit** aus Persien.

Kryst. Nr. 6. Grösse 1·8 Mm. Dünntafelförmig.

Dieser, sowie die folgenden persischen Krystalle sind flächenärmer als die obigen.

Es treten auf: Brachypinakoid, Basis und von den Prismen vorherrschend 210. Flächen nicht sehr glänzend, Reflexbild schwach.

Zone (110)·(010). Einmalige Messung.

$$010 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 47°12'$$
$$0\bar{1}0 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 71\ \ 3$$

Zone (010)·(001).

$$010 \cdot 001 = 90°38'$$
$$001 \cdot 0\bar{1}0 = 89\ 25$$

Kryst. Nr. 7. Grösse 1 Mm. Einzelner Krystall; vorn ist derselbe nur von der Fläche $2\bar{1}0$ begrenzt.

Zone (010)·(110).

$$010 \cdot \bar{1}10 = 47°00'$$
$$0\bar{1}0 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 69\ 55$$
$$0\bar{1}0 \cdot 2\bar{1}0 = 63\ \ 6$$

Kryst. Nr. 8. Grösse 1·5 Mm. Man beobachtet, jedoch sehr klein und daher nicht messbar, die Pyramide $\bar{2}12$. Vorn ist der Krystall, wie es scheint, nur durch 100 begrenzt, die Fläche ist trüb, nicht messbar.

Zone (010)·(110).

$$010 \cdot \bar{1}10 = 46°20'$$
$$0\bar{1}0 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 71\ 16$$

Zone (010)·(001).

$$010 \cdot 001 = 91°\ 5'$$
$$0\bar{1}0 \cdot 001 = 89\ 47$$

Die besten (oben mit * bezeichneten) Messungen waren:

$0\bar{1}0 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 52°\ 5'$ (Kryst. Nr. 1).
$0\bar{1}0 \cdot 00\bar{1} = 90\ 45$ „
$010 \cdot 100 = 94\ 45$ (Kryst. Nr. 4).
$110 \cdot 001 = 79\ 40$ „

Hieraus liessen sich die Achsenwinkel und das Verhältniss $a : b$ berechnen.

Zur Bestimmung von $b:c$ konnten die gemessenen Kanten

$$0\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}\bar{2} = 68°38' \quad \text{(Kryst. Nr. 1).}$$
$$\text{oder } 00\bar{1} \cdot 2\bar{1}\bar{2} = 52\ 45 \quad \text{(Kryst. Nr. 4).}$$

verwendet werden. Da jedoch unter Zugrundelegung des einen Winkels die Rechnung für den andern eine etwas grössere Abweichung von den gemessenen Winkeln ergab, was sich aus der nicht sehr verlässlichen Messung beider Kanten erklärte, so wurde das Verhältniss $b:c$ gleich dem Mittel von den aus beiden Kanten berechneten Werthen gesetzt, wodurch der Wahrheit sicherlich am nächsten gerückt ist.

Demnach ergibt sich

$$yz = 89°44'$$
$$x\dot{z} = 102\ 17$$
$$xy = 85\ 18$$

und

$$a:b:c = 0{\cdot}8791 : 1 : 0{\cdot}8475$$

Ich lasse hier noch eine Übersicht der wichtigeren gerechneten Winkel folgen.

$$010 \cdot 012 = 68°12'$$
$$012 \cdot 001 = 22\ 33$$
$$001 \cdot \bar{2}12 = 53\ 17$$
$$010 \cdot \bar{1}10 = 46\ 38$$
$$010 \cdot \bar{2}10 = 62\ 50$$
$$010 \cdot 210 = 70\ 49$$
$$110 \cdot 100 = 42\ 40$$
$$\bar{1}10 \cdot \bar{1}00 = 38\ 37$$
$$\bar{2}10 \cdot \bar{1}00 = 22\ 25$$
$$\bar{1}10 \cdot \bar{2}10 = 16\ 12$$
$$\bar{2}10 \cdot \bar{2}\bar{1}0 = 46\ 21$$
$$110 \cdot 001 = 79\ 40$$
$$110 \cdot 1\bar{1}0 = 81\ 17$$
$$210 \cdot 100 = 23\ 56$$
$$110 \cdot 210 = 18\ 44$$

$1\bar{1}0 \cdot 210 = 62\ 33$
$100 \cdot 001 = 77\ 42$
$010 \cdot \bar{2}12 = 69\ 1$
$110 \cdot \bar{1}10 = 98\ 45$

Mit diesen Resultaten der Messung stimmen die optischen Verhältnisse vollkommen überein. Da mir gegenwärtig leider kein Axenwinkel-Apparat und kein Stauroskop zu Gebote steht, so musste ich mich auf eine Prüfung der Krystalle mit einem Mikroskope mit Polarisation beschränken.

Diese Prüfung ergab schiefe Auslöschung auf allen Pinakoiden; die Grösse des Auslöschungswinkels schwankte bei den einzelnen untersuchten Krystallen zwischen engen Grenzen, konnte übrigens mit dem genannten Instrumente nur entfernt bestimmt werden.

Von Interesse ist hier nur die Constatirung schiefer Auslöschung auf 001. Dieselbe schwankte in den untersuchten Krystallen zwischen 20—23° mit der Kante 010·001.

Dunkelheit tritt ein ungefähr, wenn die Zone $001 \cdot \bar{2}12$ oder die Normale hiezu mit einem Nicolhauptschnitt zusammenfällt. Auf diese Verhältnisse wurden zahlreiche Krystalle untersucht, überall mit demselben Resultate.

Bezüglich der übrigen optischen Verhältnisse, verweise ich auf die Beobachtung Grailich's l. c. p. 276. Hiebei sind für uns folgende Sätze vom besonderem Interesse.

Platte parallel (010): „Im Nörrenberg'schen Mikroskope zeigt sich ein Axenbüschel, sehr schief austretend. ..... Der Umstand, dass nur ein Axenbüschel austritt, muss, wie ich glaube, der unregelmässigen Form der Spaltungsstücke zugeschrieben werden."

Platte parallel (001): „Im Nörrenberg'schen Mikroskope ein Axenbüschel austretend, aber undeutlich und ganz am Rande des Gesichtsfeldes". So wie hier die optischen Verhältnisse, so wiesen auch die Winkelmessungen Grailich's schon auf ein triklines Mineral. So grob auch die Messung mit dem Handgoniometer, besonders wenn man noch die Krümmung der Prismenflächen bedenkt, sein mussten, so lässt sich doch bei allen Krystallen, die Grailich gemessen, constatiren, dass die Winkel

der Kanten, $010 \cdot 110$ (respective $0\bar{1}0 \cdot \bar{1}\bar{1}0$) grösser ausfielen, als die der Kante $010 \cdot \bar{1}10$ (respective $0\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}0$).

So z. B.

Krystall. Nr. 1 (l. c. p. 273).

$$110 \cdot 010 = 51°$$
$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}0 = 52°$$

Krystall. Nr. 2

$$110 \cdot 010 = 54°$$

Krystall. Nr. 3

$$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}0 = 51°$$

Krystall. Nr. 6

$$110 \cdot 010 = 55°$$

Dagegen

Krystall. Nr. 1

$$010 \cdot \bar{1}10 = 47°$$
$$0\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}0 = 48{\cdot}5°$$

Krystall. Nr. 2

$$010 \cdot \bar{1}10 = 48°$$

Krystall. Nr. 3

$$010 \cdot \bar{1}10 = 50°$$

Es erscheint somit der Roemerit als ein sowohl chemisch als krystallographisch gut definirtes Mineral, das vollen Anspruch auf Selbstständigkeit in den Handbüchern hat — wenn es etwa nicht, wie öfter vermuthet wurde[1] und ich selbst lange Zeit Grund zu dieser Annahme zu haben glaubte, mit Botryogen identisch ist.

In dieser Meinung bestärkend war neben Anderem auch eine Form des Roemerits, welche ich durch Lösung sowohl des Rammelsberger als auch des Minerals aus Persien erhielt.

---

[1] Vergl. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1875, 279.

Lässt man nämlich die Lösung zur Krystallisation verdunsten, so erhält man zunächst spiessige Eisenvitriolkrystalle, welche in einer braunen, lange dickflüssig bleibenden Masse liegen.

Nach längerem Stehen wandelt sich dann diese letztere auf einmal in ein Aggregat sehr locker an- und übereinanderliegender schwefelgelber Kügelchen um, die unter dem Mikroskope aus schillernden Schüppchen bestehen.

Lässt man dieselben wochenlang in der Luft liegen, so werden die Kügelchen allmälig krystallin, färben sich braunviolett und erinnern sofort an Roemerit.

Mit der Loupe betrachtet sieht man dann auch in der That, dass die Kügelchen aus wirr durcheinander gewachsenen Täfelchen der Roemeritform bestehen.

Die auf diese Weise entstandenen künstlichen Roemeritgruppen, die ihrerseits wieder ganz nach Art der Beeren einer Traube gruppirt sind, zeigen daher vollständig jene Entwicklungsform des Botryogen, welche ihm seinen Namen eingetragen hat und könnte daher Roemerit in dieser Form natürlich vorkommend sehr leicht als Botryogen angesehen werden.[1] Zudem war es mir bis vor kurzem nicht möglich, Botryogen aufzutreiben, auf welchen die von Haidinger gegebene Charakteristik gepasst hätte. Die hiesige Sammlung besitzt ein Stück „Botryogen" von Meggen in Westphalen, bezogen schon vor vielen Jahren von der Firma Krantz in Bonn. Dasselbe stellt eine an der Oberfläche traubige Kruste vor, gelblich, überall durchsetzt von weissen, schneeigen Massen. Die Kügelchen, etwa 5 Mm. im Durchmesser haltend, sind radial faserig oder filzig, die Fasern seidenglänzend, selbst bei der stärksten Vergrösserung durchaus ohne Krystallbegrenzung. Die chemische Prüfung ergiebt Schwefelsäure, Eisen (aber nur als Oxydul vorhanden) etwas Thonerde, Magnesia, Wasser. Das

---

[1] Neben Eisenvitriol und den eben beschriebenen Roemeritgruppen entstehen in Roemeritlösungen auch schöne kleine Voltaitkrystalle. Die Voltaite aus Lösungen des Rammelsberger Roemerits können keine Magnesia und kein Kali enthalten; hier muss also das RO der Voltaitformel entweder theilweise durch Zinkoxyd oder ganz durch Eisenoxydul vertreten sein.

Mineral hatte daher mit Botryogen nicht viel mehr als die „botryoidale“ Form gemein.

Nachdem ich mich erfolglos sowohl an mehrere Privatsammlungen als auch nach Edinburgh, wo nach Haidinger sich ein schönes Exemplar Botryogen befinden soll, gewandt hatte, liess ich mir von der Firma Krantz in Bonn Botryogen übersenden. Was ich erhielt, war ebenfalls nicht Botryogen, sondern ein Magnesia-Eisenvitriol (vermengt mit einem Thonerdesalz), also eine Verbindung, die zwar künstlich wohl bekannt ist, auf deren Vorkommen in der Natur jedoch meines Wissens bis jetzt nicht aufmerksam gemacht worden ist. Ich werde auf dieses Salz später nochmal zurückkommen.

Auf mein Ansuchen hatte dann auch Herr Dr. A. Brezina, Custos am Wiener Hofmineraliencabinet, die Güte mir mehrere kleine Proben hierhegehöriges Vergleichsmaterial zu übersenden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Unter denselben befand sich auch ein „Botryogen von Fahlun, Schweden“ Aeq. Post. von 1841. XXXIX. 1., in dem es mir gelang ein kleines aber gut erhaltenes Kryställchen aufzufinden. Es war dies der erste wirkliche Botryogenkrystall der mir zu Gesichte kam; auf ihn passen sämmtliche von Haidinger angeführten Merkmale.

Das Kryställchen ist in folgender Weise entwickelt. Säulenförmig durch Vorwalten zweier Prismen, die sich unter 79° 6'[1] schneiden, oben durch die schiefe Basis geschlossen. In der Prismenzone sind noch zwei schmale Flächen kenntlich, am Kopfe noch eine winzige Abstumpfung der spitzen Ecke.

Eine flüchtige Messung, die ich unten aufführe, ergab volle Übereinstimmung mit den von Haidinger gemessenen Kanten. Aus ihnen ging hervor, dass die breite Prismenfläche links der *g*-Fläche (Haidinger), die breite Prismenfläche rechts der *F*-Fläche entspricht; die rechte *g*-Fläche ist nur ganz schmal vorn vorhanden.

Die zweite schmale Fläche der Prismenzone ist die rechte *u*-Fläche. Die schiefe Basis ist *P*, die kleine Abstumpfungsfläche dürfte *y* sein.

---

1 Überall die Supplemente der wirklichen Winkel gesetzt.

Gemessen wurde

$$gg = 60°24'$$
$$gF = 18\ 42$$
$$Fu = 41\ —$$
$$gu = 59\ 42$$
$$Pg = 66\ 50$$
$$PF = 72\ 35$$

Diese Winkel stimmen nahezu vollständig mit denen von Haidinger gemessenen überein. Die optischen Verhältnisse erfüllen, soweit sie an dem Kryställchen beobachtet werden konnten, die Forderungen des monoklinen Systems.

Es sind somit Roemerit und Botryogen, ersterer chemisch und krystallographisch, letzterer wenigstens in Hinsicht auf seine Krystallform, scharf charakterisirte Mineralspecies, die, so lange die chemische Zusammensetzung des letzteren nicht genauer bekannt ist, nicht in einfachen Connex gebracht werden können.

Die öfter und in der oben citirten Arbeit auch von mir ausgesprochene Vermuthung, beide Mineralien seien identisch, ist somit unbegründet. Allerdings können beide bei ihrer grossen Ähnlichkeit in chemischer und physikalischer Hinsicht und besonders, da sie gewöhnlich nur in krystallinen Aggregaten auftreten, leicht verwechselt werden.

Doch lassen sich für beide einige Merkmale anführen, welche die Unterscheidung im gegebenen Falle nicht schwer machen, wie folgende Übersicht zeigt.

	Roemerit:	Botryogen:
Krystallform:	triklin	monoklin
Habitus:	tafelförmig	kurzsäulenförmig
Farbe:	licht- bis dunkelbraun - violett	hyazintroth bis gelb
Dichroismus:	schwach	sehr merklich.

An die obige Mittheilung schliesse ich noch einige Bemerkungen über das mir von der Firma Krantz in Bonn als „Botryogen“ übersandte Mineral an.

Dasselbe bietet deshalb Interesse, weil es, wie mir Herr Dr. C. Hintze versichert, in den Sammlungen gewöhnlich als Botryogen fungirt, mit diesem Mineral jedoch nichts zu thun hat, sondern mit demselben Rechte neben Eisenvitriol eine eigene Mineralspecies vorstellt, wie etwa der Dolomit neben Kalkspath. Das Mineral, welches von Fahlu grufva in Schweden stammt, ist stalaktitisch oder krustenförmig, nach aussen gewunden oder traubenförmig, oberflächlich orange gefärbt, sonst weiss bis grünlich. Die orange Farbe verschwindet, wenn man das Mineral angefeuchtet längere Zeit verschlossen hält. Genauer betrachtet besteht das Mineral aus mehreren theils übereinander liegenden, theils durcheinander gewachsenen Partien. Zu unterst liegt eine grüne eisenvitriolähnliche, jedoch viel hellere krystalline Masse, welche stellenweise strahlig gebaut erscheint. Darüber folgt eine Schichte, welche vorwiegend aus farblosen Bittersalz-Leistchen besteht, die in eine gelblich weisse, filzige Masse gehüllt sind.

Aus der untersten Partie gelang es mir einige Kryställchen auszulösen, welche ausgesprochen die Eisenvitriol-Krystallform zeigen. An den Bittersalzkrystallen ist auffällig, dass regelmässig neben dem fast rechtwinkeligen Prisma noch eines der beiden Pinakoide, jedoch stets nur mit einer Fläche entwickelt ist.

Der Kopf der Krystalle zeigt häufig eine durchaus unregelmässige Entwicklung, indem von den Pyramidenflächen die eine oder andere oder ein Paar überwiegend entwickelt ist. Die flüchtig ausgeführte Messung an beiderlei Krystallen ergab im wesentlichen Übereinstimmung mit den Winkeln bei Eisenvitriol und Bittersalz. Eine chemische Prüfung zeigte bei der eisenvitriolischen Grundlage das Vorhandensein von Magnesia, bei den Bittersalzkrystallen das von Eisenoxydul.

So ergab z. B. die Analyse der von den Bittersalzkrystallen vollständig befreiten weisslich grünen Unterlage folgende Procente:

Schwefelsäure	=	31·57
Eisenoxydul	=	7·25
Magnesia	=	9·05
Thonerde	=	1·64
Wasser	=	50·49 (aus der Differenz)
		100·00

Die Wassermenge dürfte etwas zu gross sein, da das Mineral ziemlich feucht war und das Trocknen nicht vertrug. Die Thonerde gehört wohl der filzigen Masse an, die vielleicht als Keramohalit angesprochen werden darf. Ein Schluss aus den analytischen Daten auf das Mengenverhältniss von Eisenvitriol- zu Bittersalzsubstanz kann hier deshalb umsomehr unterbleiben, weil in dem krystallinen Aggregate ein Theil (der strahlige) der Bittersalzform, der andere der Eisenvitriolform angehört. Auch lässt sich nicht entscheiden, ob nicht vielleicht auch vom reinen Magnesia oder Eisensalze Theile beigemengt sind.

Dass übrigens sowohl in den Krystallen der Bittersalzform als auch in den monoklinen beide Salze vorhanden sind, davon überzeugt man sich leicht, wenn man sorgfältig die einen und die andern aussucht und prüft.

Man bemerkt dabei, dass die eisenreicheren rhombischen Krystalle gelblich werden, während die magnesiareicheren monoklinen mehr und mehr von dem gesättigten Grün verlieren.

Die Substanz $Fe\,SO_4 + 7$ aq ist bekanntlich dimorph und kommt monoklin als Melanterit, rhombisch in der Bittersalzform als Tauriscit[1] vor; die Substanz $Mg\,SO_4 + 7$ aq ist ebenfalls dimorph, da man sie künstlich bei einer Temperatur zwischen 25 und 30° C. auch monoklin, und zwar in der Form des Melanterits krystallisirt erhalten kann.

Es war daher von vornherein zu erwarten, dass man beide Glieder der isomorphen Gruppe $\overset{II}{R}\,SO_4 + 7$ aq in Mischung auch in der Natur treffen würde,[2] wie man sie denn auch künstlich schon lange kennt. Diese erscheinen nach Rammelsberg[3] in monoklinen Gestalten, wenn gegen 1 Mol. Bittersalz 1 oder mehr Mol. Eisensalz vorhanden sind; in der Bittersalzform dagegen, wenn auf 1 Mol. des Eisensalzes mehr als 3 Mol. schwefelsaure Magnesia kommen. Die Winkel der monoklinen Form weichen nicht erheblich von denen des Eisenvitriols ab.

---

[1] Volger, Jahrb. Min. 1855, 152.

[2] Bekanntlich sind kleine Beimengungen von Eisensulfat (0,09—0,23 %) in natürlichem Bittersalz bereits 1823 von Stromeyer (Pogg. Ann. XXXI. 137) nachgewiesen worden.

[3] Handbuch der kryst. Chemie, 1855, 96.

Schliesslich sei mir noch eine Bitte an die Herren Fachgenossen gestattet. Beim Studium der natürlichen wasserhältigen Sulfate stösst man von Schritt zu Schritt auf Unsicherheiten theils in der chemischen Zusammensetzung, theils in der Krystallform und in der Abgrenzung der Species.

So waren es bis jetzt Roemerit und Botryogen (letzterer chemisch noch); so ist es besonders das vieldeutige Misy, so „Haarsalz", Fibroferrit etc., über welche immer noch ein Schleier liegt. Es wäre eine dankenswerthe Aufgabe, hierein etwas mehr Klarheit zu bringen. Dem setzt sich jedoch, wie ich erfahren, besonders der Umstand hindernd entgegen, dass ungemein schwierig hinreichendes und besonders hinreichend brauchbares Vergleichsmaterial aufzutreiben ist. Alle jene Fachgenossen, welche in der angenehmen Lage sind, über hieher gehöriges Material zu verfügen, würden mich und im Falle die eventuelle Untersuchung brauchbare Resultate liefert, auch unsere Wissenschaft zu grossem Danke verpflichten, wenn sie mich durch Einsendung wenigstens kleiner Proben leihweise in der Bearbeitung dieser Gruppe unterstützen würden.

Die Skapolithreihe.

Von G. Tschermak.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1883.)

Die Minerale, welche sich durch die Gleichheit der Form und Spaltbarkeit sowie durch die Ähnlichkeit der Zusammensetzung an den Meionit anschliessen und welche bisher mit vielen Namen belegt wurden, bilden eine zusammenhängende Reihe, welche hier als Skapolithreihe bezeichnet wird.

Die tetragonalen Krystalle zeigen keine grosse Mannigfaltigkeit der Ausbildung, auch das Vorkommen bietet geringe Abwechslung, daher diese Minerale in den Museen keine grosse Rolle spielen. Dagegen blieb ihnen in chemischer Beziehung das Interesse der Forscher gesichert, weil sowohl die chemische Constitution als ihre Wandelbarkeit Räthsel darbieten, welche noch immer nicht gelöst sind.

Der Meionit vom Vesuv in klaren glänzenden Krystallen und der Wernerit (Skapolith) in grauen trüben Prismen waren schon im Anfange dieses Jahrhundertes bekannt. Das letztere Mineral erfuhr in verschiedenen Ländern eine verschiedene Bezeichnung, wie Paranthin, Glaukolith, Nuttalit oder gab Anlass zur Aufstellung neuer Gattungen, wie Ekebergit, Dipyr, Couseranit, weil die Krystalle verschiedener Herkunft öfters Unterschiede im Aussehen und im chemischen Verhalten wahrnehmen liessen.

Wolff, der zuerst eine umfangreichere chemische Untersuchung vornahm, erkannte aus der Zusammensetzung einiger Wernerite, dass dieselben nicht mehr den ursprünglichen Zustand darbieten. Seitdem wurde der Umwandlung der Wernerite grössere Aufmerksamkeit geschenkt, besonders nachdem G. Bischof in seinem grossen Werke diese Erscheinung ausführlich

behandelt hatte. Dieser Forscher war der Ansicht, dass alle Wernerite im ursprünglichen Zustande die Zusammensetzung des Meionits haben, dass also der Meionit das einzige frische Mineral, sämmtliche Wernerite aber daraus entstandene Umwandlungsproducte seien. Dies bestätigte sich nicht, vielmehr zeigte G. v. Rath in seiner Arbeit über die Zusammensetzung des Wernerits und seiner Zersetzungsproducte, dass frische Minerale dieser Abtheilung existiren, welche eine andere Zusammensetzung als der Meionit besitzen. Er unterschied unter den ursprünglichen Mineralen drei Gattungen: den Meionit, welcher das Mineral vom Vesuv sowie trübe Minerale von gleicher Zusammensetzung umfasste, den Skapolith und den Wernerit von Gouverneur. Letztere Gattung fand später in dem Mizzonit vom Vesuv ihren durchsichtigen Repräsentanten. Zuletzt entdeckte G. v. Rath in dem Marialith von Pianura ein ferneres Glied, welches den höchsten Kieselsäuregehalt zeigt.

Demgemäss wurden in den neueren Werken diese vier Gattungen unterschieden, durch manche Autoren aber auch noch die trüben Minerale von der Zusammensetzung des Meionits, ferner die dem Mizzonit nahestehenden Skapolithe sowie der Dipyr als besondere Gattungen hingestellt. Während die krystallographische Gleichartigkeit aller dieser Glieder keinem Zweifel unterlag, so war doch der chemische Zusammenhang derselben bis jetzt unaufgeklärt.

Die Form.

Die Minerale der Skapolitreihe zeigen in den Winkeldimensionen keine grösseren Unterschiede als jene, welche in isomorphen Reihen gewöhnlich vorkommen. Um dies ersichtlich zu machen, genügt es, die Messungen bezüglich der Polkante der Grundpyramide anzuführen.

$111:1\bar{1}1$	$=43°53'$	Meionit v. Vesuv, Mohs.
	43 49	„ „ „ v. Kokscharow.
	43 49	„ „ „ Scacchi.
	43 48	„ „ „ Rammelsberg.
	44 2	„ „ Laach, v. Rath.

111 : 1$\bar{1}$1 = 44° ca. Strogonowit, v. Kokscharow.
43°46′ Paralogit, v. Kokscharow.
43 45 Skapolith, Arendal, Schuster.
43 30 Dipyr, Descloizeaux.
44 4 Mizzonit, Scacchi.
44 1 Mizzonit, v. Kokscharow.
44 ca. Marialith, v. Rath.

Die Spaltbarkeit nach (100) und die weniger vollkommene nach (110) ist allen bisher untersuchten Gliedern gemein und es wird bloss der Unterschied wahrgenommen, dass die Spaltflächen der trüben, eingeschlossen vorkommenden Krystalle öfters unterbrochen und zerrissen erscheinen, während an den durchsichtigen klaren Krystallen meist ebene Spaltflächen erhalten werden.

Die herrschenden Krystallformen sind durchwegs (111), (110), (100), wozu häufig (011) kömmt. Die Flächen (311) und (210) sind nicht selten, jedoch gewöhnlich nur klein. Dadurch dass von diesen Flächen bloss die abwechselnden auftreten, oder die abwechselnden grösser sind, verräth sich bisweilen eine Hemiëdrie, deren Bestimmung jedoch nicht leicht gelingt.

Zippe hat zuerst am Meionit vom Vesuv die hemiëdrische Vertheilung der Flächen $z = (311)$, jedoch nur an dem einen Ende der Krystalle beobachtet und aus dem Umstande, dass das Prisma (210) nicht gleichzeitig hemiëdrisch erschien, geschlossen, dass eine trapezoëdrische Hemiëdrie vorliege.[1] N.v. Kokscharow, der an dem Wernerit von Slüdianka auch das letztere Prisma hemiëdrisch ausgebildet fand, glaubte hingegen die pyramidale Hemiëdrie annehmen zu sollen.[2] Eine Bestätigung erfuhr diese Ansicht durch Březina, der an einem beiderseitig ausgebildeten Meionitkrystall die Austheilung der Flächen z entsprechend der letzteren Art von Hemiëdrie wahrnahm.[3] Siehe Fig. 1 auf Taf. I.

Bei der Durchsicht vieler vesuvischer Meionitkrystalle, die von verschiedenen Drusen herrührten, fand ich eine Anzahl

---

1 Verhandlungen des vaterländ. Museums in Böhmen. Prag, 1834, pag. 55. Mohs, Leichtfassliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreiches, 2. Aufl. bearb. v. Zippe. 1839, Bd. 2, pag. 278 und Taf. 20.

2 Materialien z. Min. Russl. Bd. II., pag. 90.

3 In meinen Mineralog. Mittheilungen. 1872, pag. 16.

solcher mit beiderseitiger Ausbildung, doch waren die Flächen z an denselben immer so unregelmässig vertheilt, dass nur selten zu einer oberen Fläche 311 die entsprechende untere $3\bar{1}\bar{1}$ gefunden wurde, daher trotz der Beobachtung einiger bestätigender Fälle doch immer noch ein Zweifel blieb. Nicht besser war das Resultat bei Skapolithkrystallen mit freien Enden. Auch hier versagte oft das zweite Ende, wenn das eine die hemiëdrische Vertheilung der z-Flächen gut erkennen liess, oder es schienen die z-Flächen beiderseits unregelmässig vertheilt. Es erging mir also hier, wie manchen früheren Beobachtern bei den Dolomitkrystallen, deren Hemiëdrie respective Tetartoëdrie nicht zu erweisen war, bis es gelang, den Zweifel durch die Untersuchung der Ätzfiguren zu lösen.

An einigen sitzenden Meionitkrystallen vom Vesuv nahm ich indess eine Erscheinung wahr, die geeignet ist, über die Existenz und den Charakter der Hemiëdrie Aufschluss zu geben. Es ist das Vorkommen von Erhabenheiten, welche von Flächen begrenzt sind, die unter sehr stumpfen Winkeln zusammentreffen und den Vicinalflächen Websky's entsprechen. Diese Erhabenheiten, welche ich nur auf den Flächen (100) und (110) beobachtete, sind flache vierseitige Pyramiden, deren Kanten deutlich erkannt werden und deren Flächen ungemein zart treppenförmig gerieft erscheinen. (Siehe Fig. 2.) Auf den Flächen des verwendeten Prisma (100) treffen die Kanten der Pyramide unter schiefen Winkeln zusammen. Jede umlaufende Treppe zeichnet auf der 100-Fläche ein langgestrecktes symmetrisches Trapez, dessen Symmetrielinie bei der gewöhnlichen Aufstellung der Krystalle horizontal zu liegen kommt. Die kürzere Seite des Trapezes ist gegen jene Seite der 100-Fläche gewendet, an welcher die z-Fläche auftritt. Auf den Flächen des Protoprisma (110) treffen die Kanten der Pyramide unter einem Winkel zusammen, der beinahe ein rechter ist. Jede umlaufende Treppe zeichnet auf der 100-Fläche ein symmetrisches Trapez, das wenig von einem Quadrat verschieden ist und dessen Symmetrielinie gleichfalls horizontal zu liegen kommt. Die kürzere Seite des Trapezes ist gegen jene Seite der 110-Fläche gewendet, an welcher die z-Fläche auftritt.

Die beschriebene Form der flachen Pyramide gibt den monosymmetrischen Charakter der Flächen beider Prismen und die horizontale Lage der einzigen vorhandenen Symmetrieebene an. Diese beweisen aber das Statthaben der pyramidalen Hemiëdrie oder Hemisymmetrie, bei welcher die horizontale Symmetrieebene erhalten bleibt.

Ätzfiguren.

Um den Charakter der Flächen und damit die Art der Hemiëdrie auch durch den Versuch zu prüfen, suchte ich an Meionitkrystallen, welche die *z*-Flächen deutlich zeigten, Ätzfiguren hervorzurufen. Salzsäure und Schwefelsäure wirkten zu schwach, daher ich mich der Flusssäure bediente, welche jedoch ungemein verdünnt werden musste, da sie im concentrirten Zustande die Flächen und den ganzen Krystall rasch zerstört.

Die auf den Flächen des Protoprisma und des Deuteroprisma entstehenden Vertiefungen waren meist sehr kleine steile Grübchen, parallel den Prismenkanten gestreckt, an der einen Langseite tiefer als an der anderen. (Fig. 3.) An den schmalen Seiten sind die Umrisse gerundet. Auf den Flächen (100) sind die Vertiefungen immer schmal. Ihre Umrisse sind lange symmetrische Trapeze, deren Symmetrielinie horizontal ist. Die längere Seite ist gegen jene Kante gewendet, an welcher die Fläche *z* auftritt. Auf den (110)-Flächen treten Grübchen auf, welche meist kürzer sind als die zuvor beschriebenen, zuweilen auch in die Breite gezogen erscheinen. Der Umriss ist oben und unten krummlinig und entspricht einem symmetrischen Trapeze, dessen Symmetrielinie horizontal zu liegen kommt. Die längere Seite dieser Grübchen ist gegen jene Kante der 110-Fläche gewendet, an welcher die *z*-Fläche auftritt.

Es ist augenfällig, dass die früher beschriebenen Erhabenheiten verglichen mit den eben genannten Ätzgrübchen, eine Ähnlichkeit der Form darbieten, dass jedoch der Umriss dieser und jener um 180° verschieden gelagert ist, wie es die Natur der Sache erfordert.

Auf den (111)-Flächen zeigen sich seichte Ätzfiguren, welche parallel der Kante 311:111 gestreckt sind. Der Umriss ist ein unsymmetrisches Viereck, dessen eine, nach oben gekehrte

Schmalseite zugerundet erscheint. Die nach aufwärts gekehrte Langseite und die nach abwärts gewendete Schmalseite sind tiefer und dem entsprechend schärfer gezeichnet. Die Asymmetrie dieser Figuren stimmt vollständig mit der pyramidalen Hemiëdrie überein.

Unter den vielen von mir untersuchten Meionitkrystallen fanden sich auch zwei, deren Flächen schon im ursprünglichen Zustande sehr viele kleine regelmässige Vertiefungen zeigten. Die Vertheilung derselben ist von derselben Art, wie jene der Ätzfiguren, daher dieselben wohl nichts anderes als natürliche Ätzfiguren sein dürften. (Fig. 4.)

Diejenigen, welche auf den Flächen der Prismenzone, nämlich auf (100) und (110) vorkommen, erscheinen sämmtlich als vertiefte vierseitige Pyramiden, deren monosymmetrische Form vollkommen derjenigen entspricht, welche die früher beschriebenen vicinalen Erhabenheiten darbieten. In Bezug auf die Lage bemerkt man wiederum die Verschiedenheit von 180°. Im übrigen sind jedoch die vertieften Pyramiden sehr klein und zahlreich, ihre Polkanten sind viel schärfer, die Pyramiden also spitzer, ebenso sind die umlaufenden Treppen viel deutlicher. Diese Ätzfiguren haben demnach in der Projection auf die Krystallfläche dieselbe Figur wie die Erhabenheiten, auch gehören die Flächen beider denselben Zonen an, doch aber haben sie verschiedene Indices.

Auch auf einigen Flächen der Grundpyramide (111) wurden, obwohl spärlich, Vertiefungen beobachtet. Dieselben zeigen einen unsymmetrischen Umriss, welcher entweder zum Theil aus geraden Linien besteht und einer vertieften fünfseitigen abgestutzten Pyramide zugehört, oder bloss aus drei krummen Linien besteht und einer vertieften dreiseitigen Pyramide zukommt. Die Form und Lage dieser Vertiefungen ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

Einschlüsse.

Aus der chemischen Zusammensetzung mancher Skapolithe ist auf eine Beimengung fremder Verbindungen zu schliessen, welche entweder schon bei der Bildung eingeschlossen wurden oder bei der Umwandlung entstanden sind. Diese Beimengungen

und deren Menge beiläufig zu kennen, ist wichtig für die Beurtheilung der chemischen Daten. Es war jedoch nicht meine Absicht, alle fremden Einschlüsse, welche in den hierher gehörigen frischen und veränderten Mineralen vorkommen, zu ermitteln, sondern ich beschränkte mich darauf, solche Minerale, welche bei der Untersuchung mit freiem Auge homogen und unverändert erschienen, mikroskopisch zu untersuchen. Da ich vor Allem das Ziel verfolgte, die normale chemische Zusammensetzung der Skapolithe zu erkennen, so lag mir die Aufgabe vor, jene Einschlüsse, welche auch in den scheinbar ganz reinen und frischen Exemplaren vorkommen, so weit als thunlich zu bestimmen und deren Einfluss auf das Resultat der Analyse abzuschätzen.

Der Meionit vom Vesuv zeigt in durchsichtigen Krystallen oft völlige Reinheit. Die öfter vorkommenden feinen Einschlüsse gehören vorzugsweise dem Augit, Meroxen und Calcit an. Beim Auslesen kleiner wasserheller Splitter lassen sich diese Einschlüsse grossentheils fernhalten. Die Oberfläche der Krystalle ist öfters trübe, was zum Theil ein natürlicher, durch Beginn einer Veränderung hervorgerufener Zustand, zuweilen aber auch die Folge einer Behandlung der Exemplare mittelst Salzsäure ist. Der Mizzonit verhält sich bezüglich der Reinheit wie der Meionit.

Die meistens trüben Krystalle, welche gewöhnlich von Calcit umschlossen sind und gegenwärtig meist als Skapolith bezeichnet werden, sind oft reich an Einschlüssen. Abgesehen von den mit freiem Auge sichtbaren Körnern von Calcit und begleitenden Silicaten enthalten diese Minerale stets mikroskopisch feine Körnchen und Nadeln in wechselnder Menge. Durchsichtige grünliche und bräunliche Körnchen, aus je einem Individuum bestehend, lassen sich oft mit Sicherheit als Diopsid und Hornblende bestimmen. Körnchen und Täfelchen von starkem Dichroismus, braun und gelblich erscheinend, werden leicht als Meroxen erkannt. Diese auch als Begleiter in grossen Krystallen mit dem Skapolith vorkommenden Minerale bilden in den durchscheinenden Exemplaren den geringsten Theil der Einschlüsse.

Ausserdem sieht man jedoch öfters gelbliche und bräunliche sowie auch farblose, ungemein kleine Körnchen, die nicht immer genauer zu bestimmen sind. Einige der letzteren sind als Apatit kenntlich, andere werden mit grosser Wahrscheinlichkeit als

Diopsid angesprochen, manche können einem Feldspath zugehören. Gelbliche körnige Partikelchen dürften auf Epidot zu beziehen sein. Einzelne büschelige Aggregate erinnern an Zoisit.

Der Calcit erscheint mikroskopisch oft in spindelförmigen Einschlüssen, während grössere Einschlüsse schlauchartige Formen darbieten. Ein auffallender Einschluss sind würfelförmige Kryställchen von Pyrit, welche in mehreren Skapolithen, wie in jenem von Pierpoint, allenthalben verstreut vorkommen. Eine Erscheinung, die sich öfters wiederholt, ist die Einlagerung feiner schwarzer Nadeln, welche bisweilen in unzähliger Menge der Hauptaxe parallel eingeschaltet sind und dem Mineral eine graue Farbe verleihen. Der eben genannte Skapolith gibt auch hiefür ein Beispiel. Hier liegen aber die schwarzen Nadeln auch in anderen Richtungen, entweder ganz unbestimmt oder auch einer Prismenfläche parallel. Farblose Flüssigkeitseinschlüsse mit Libelle kommen bisweilen vor, sowie auch negative Krystalle, scheinbar ganz leer, meistens bloss das Prisma und die Pyramide zeigend.

In den Skapolithen, welche durchscheinend und nur sehr wenig gefärbt sind, lässt sich durch Aussuchen möglichst reiner Splitter unter dem Mikroskope ein Material gewinnen, welches meiner Schätzung zufolge nicht mehr als 1 Percent fremder Beimengungen enthält. Diese unvermeidlichen Einschlüsse sind meistens eisenhaltige Silicate oder jene schwarzen Nadeln, welche ich auch für ein eisenhaltiges Mineral halte oder auch Pyrit. Von durchsichtigen farblosen wird wohl meistens Calcit und Diopsid als Einschluss mitgenommen.

Chemische Bestandtheile.

Die normale chemische Zusammensetzung der Skapolithe ist noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt, daher es bezüglich einiger der darin gefundenen Stoffe noch fraglich ist, ob dieselben wesentlich oder zufällig seien.

G. v. Rath erkannte, vom Sauerstoff abgesehen, vier Grundstoffe, nämlich: Silicium, Aluminium, Calcium und Natrium als wesentliche Bestandtheile. Während aber Silicium und Aluminium stets in bedeutender Menge vorhanden sind, ver-

halten sich Calcium und Natrium gleichsam vicariirend; mit steigendem Natriumgehalt vermindert sich die Menge des Calcium und umgekehrt. Daraus ist zu schliessen, dass beide Stoffe zwar den mittleren Gliedern der Reihe wesentlich seien, dass es aber ein calciumreiches und zugleich natriumfreies Endglied, ebenso ein natriumreiches und zugleich calciumfreies Endglied gebe. Allerdings sind diese beiden Endglieder noch nicht gefunden worden, doch nähern sich der Meionit und der Marialith denselben schon ungemein.

Kali wird auch in den völlig frischen Mineralen der Reihe, und zwar bis zu 2 Percent angegeben. In diesem Falle wird man wohl als einen mit Natrium vicariirenden Bestandtheil anzusehen haben, ähnlich wie in den Plagioklasen. In den veränderten Skapolithen nimmt die Menge des Kaliums öfters auffallend zu; von dieser Erscheinung ist jedoch hier, wo die ursprüngliche Zusammensetzung zu ermitteln gesucht wird, vorläufig nicht die Rede.

Magnesium und Eisen gehören nicht zum wesentlichen Bestande, da sie oft fehlen und nur in unreinen oder veränderten Exemplaren in erheblicher Menge gefunden werden.

Der Gehalt an Wasser scheint auch nicht wesentlich zu sein, da jene neueren Analysen, welche an frischen Mineralen ausgeführt sind und welche nicht bloss einen Glühverlust, sondern gewogenes Wasser aufführen, eine so geringe Menge Wassers ergeben, dass man beim Meionit wohl nur an mechanisch eingeschlossenes Wasser, beim Skapolith ausserdem auch an eine geringe Quantität eines Veränderungsproductes zu denken hat.

Schwieriger ist es, bezüglich der Kohlensäure zu einem sicheren Schlusse zu gelangen. Allerdings erscheinen Skapolithe, welche eine grössere Menge von Kohlensäure geben, öfters auffallend verändert, jedoch sind nicht alle jene, welche bedeutende Quantitäten von Kohlensäure lieferten, auf ihre Reinheit untersucht worden, daher im Augenblicke nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob frische Skapolithe bisweilen Kohlensäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten oder nicht. Es ist dieselbe Frage, welche auch bei anderen Silicaten, wie beim Cancrinit und Davyn in Betracht kommt, in denen jetzt mehrere Forscher eine Verbindung von einem Silicat mit einem Carbonat annehmen.

Vor Jahren prüfte ich zwei Skapolithe, in welchen später die Herren Sipöcz und Becke merkliche Quantitäten von Kohlensäure fanden, mikroskopisch, ohne darin Carbonate wahrzunehmen. Leider ging das Material verloren, daher ich die Untersuchung nicht wiederholen konnte. Es scheint mir aber, dass in der That Skapolithe vorkommen, in denen eine Molekelverbindung von Silicat und Carbonat enthalten ist.

Damit sind jene Stoffe besprochen, welche bis in die letzte Zeit als Bestandtheile der hierher gehörigen Minerale angeführt wurden. Seitdem ich anfing, mich mit denselben zu beschäftigen, schien es mir jedoch, dass noch Stoffe zu finden sein dürften, die bis dahin übersehen worden waren. Es fiel mir auf, dass fast alle vertrauenswürdigen Analysen der Skapolithe einen Verlust ergeben, der bisweilen 2 Percent beträgt. Da nun alle Minerale der Reihe beim Schmelzen Blasen werfen, die Analysen aber ausser Wasser, das nicht wesentlich zu sein scheint, keine flüchtigen Bestandtheile angaben, so vermuthete ich, dass die Stoffe, welche bis dahin nicht gewogen worden waren, solche seien, die sich beim Erhitzen verflüchtigen. Als ich 1876 mehrere Skapolithe prüfte, bemerkte ich nach starkem Glühen des Pulvers an dem Deckel des Platintiegels einen weissen Beschlag oder auch einen farblosen Tropfen, der sich als Chlornatrium erwies. Diess veranlasste mich, die Herren Becke, Neminar und Sipöcz, welche die Analysen einiger hierher gehöriger Minerale auszuführen übernommen hatten, auf den Chlorgehalt aufmerksam zu machen. Dieser wurde nach Aufschliessung mit concentrirter Salpetersäure bestimmt und bis zu 0·33 Percent, also in keiner solchen Quantität gefunden, welche den Verlust der Analysen zu decken vermochte.[1] Schon vor längerer Zeit war aber von Schafhäutl in dem Porzellanspath von Passau, welcher sich zum Skapolith gehörig erwies, Chlor in etwas grösserer Menge, nämlich bis zu 0·9 Percent gefunden worden.[2] Herr Dr. Sipöcz, welcher mehrere sorgfältige Skapolithanalysen unternahm, prüfte die Minerale auch auf Fluor, Borsäure, Schwefelsäure, doch wurden wägbare Mengen

---

[1] Tschermak's Mineralog. Mittheilungen 1877, pag. 60 und 266.

[2] Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 46, pag. 340.

bloss von der letzteren (bis 0·9 Percent) erhalten.[1] Die Analysen gaben noch immer einen unerklärlichen Verlust.

Im Jahre 1879 veröffentlichte F. Adams eine Analyse des Skapoliths von Ripon in Quebeck, welche 2·4 Percent Chlor und 0·8 Percent Schwefelsäureanhydrid angibt. In anderen Skapolithen wurden ebenfalls die Chlormengen bestimmt: 2·03 für den Skapolith von Hull in Quebeck, 1·78 für jenen von Trumbull in Conn., 2·01 für den von Kragerö. Adams war ebenfalls durch den Beschlag am Platindeckel auf den Chlorgehalt geführt worden, er bestimmte denselben jedoch nach dem Aufschliessen mit Soda.[2] Seine Analyse lässt keinen erheblichen Verlust erkennen. Seitdem hat Herr Dr. Sipöcz die Chlorbestimmungen wiederholt und sowohl nach der Aufschliessung mit kohlensaurem Natronkali als nach jener mit Flusssäure ausgeführt. Es zeigte sich, dass Chlormengen, wie solche Adams bestimmte, auch in den früher analysirten Skapolithen auftreten. Aus den angeführten Bestimmungen ergibt sich, dass Chlor und Schwefelsäure zu den normalen Bestandtheilen der Skapolithe gehören, dass aber die Chlorverbindung meist in grösserer Menge vorhanden ist als die Schwefelsäureverbindung. Da ein vollständiges Aufschliessen für die Ermittlung jener Stoffe nöthig ist, so wird man schliessen, dass dieselben mit den Silicaten dieser Minerale innig verbunden sind, ähnlich wie diess in den Gliedern der Sodalithgruppe längst erkannt und neuerdings von Rauff auch für den Mikrosommit, ein Mineral aus der Nephelingruppe, wahrscheinlich gemacht wurde.[3]

Um zu erfahren, mit welchem Silicat das Chlor verbunden sei, genügt es, einige Zahlen zu betrachten, welche den in letzter Zeit ausgeführten Analysen entnommen sind:

	Meionit Vesuv	Skapolith Gouverneur	Skapolith Ripon
Natron	1·35	6·64	8·36
Kali	0·76	1·58	1·13
Chlor	0·14	2·14	2·41
Schwefelsäure	0·22	0·14	0·80

[1] Tschermak's Mineralog. u. petrogr. Mittheil. Bd. 4, pag. 265.

[2] American Journ. 3. Ser., Bd. 17, pag. 315 (1879).

[3] Zeitschr. f. Kryst. Bd. 2, pag. 468.

Der Chlorgehalt steigt zugleich mit dem Natriumgehalte, mithin muss das Chlor dem Natriumsilicate angehören. Bei den Zahlen für Schwefelsäure lässt sich kein solcher Zusammenhang erkennen, zumal die Menge der Schwefelsäure in den bisherigen Analysen zu gering ist, um einen Schluss auf die entsprechende Verbindung zu gestatten.

Vollständige Analysen.

Um ein Bild von der chemischen Zusammensetzung der Skapolithe zu geben, führe ich diejenigen Analysen an, welche alle die zuvor erwähnten Stoffe berücksichtigen. Die Zusammensetzung soll gleichzeitig dazu dienen, die nachträglichen Bestimmungen von Chlor und Schwefelsäure mit den schon früher veröffentlichten Resultaten zu vereinigen.

1. Meionit von Vesuv, analysirt von Neminar (Tschermak's Mineralog. Mitth. 1877, pag. 63). 2. Skapolith von Malsjö. 3. Sk. von Arendal. 4. Sk. von Gouverneur, letztere drei an. von Sipöcz. (Tschermak's Min. u. petr. Mitth. Bd. 4, pag. 265) hier mit den letzten Chlorbestimmungen. 5. Sk. von Ripon, an. von Adams. (American Journ. of sc. 3. Ser., Bd. 17, pag. 315, April 1879. Auszug: Zeitschr. f. Kryst. Bd. 3, pag. 595.)

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	43·36	52·48	52·57	52·65	54·86
Thonerde	32·09	25·56	24·24	25·32	22·45
Eisenoxydul	.	0·39	0·26	0·11	0·49 [2]
Magnesia	0·31	.	.	0·23	.
Kalk	21·45	12·44	11·57	11·30	9·09
Natron	1·35	6·52	7·19	6·64	8·36
Kali	0·76	0·79	0·42	1·58	1·13
Chlor	0·14	1·70	1·63	2·14	2·41
Schwefelsäure	[1]	0·58	0·90	0·14	0·80
Kohlensäure	0·72	0·14	0·39	.	.
Wasser	0·27	0·61	0·69	0·42	0·86 [3]
	100·45	101·21	99·86	100·53	100·45

[1] An einem anderen Exemplar des Meionits vom Vesuv bestimmte Sipöcz 0·74 Chlor und 0·22 Schwefelsäureanhydrid.

[2] Eisenoxyd.

[3] 0·14 gebundenes und 0·72 hygroskopisches Wasser.

Zu diesen Analysen kommt noch jene, welche Sipöcz an dem Skapolith von Rossie ausgeführt hat und welche einen erheblichen Gehalt an Kohlensäure angibt. Dieselbe wird später besprochen werden.

Verhältniss der Hauptbestandtheile.

Es ist schon oft bemerkt worden, dass die Skapolithe in ihrer Zusammensetzung den Plagioklasen ähnlich sind. Scheerer dachte sogar an die Gleichheit der Substanz beider Minerale.[1] Bei genauer Vergleichung der Analysen bestätigt sich zwar die Gleichheit nicht, aber eine Ähnlichkeit in den Verbindungsverhältnissen lässt sich immerhin erkennen.

Ordnet man die Analysen der Minerale aus der Skapolithreihe nach steigendem Kieselgehalte, so ergibt sich eine allmälige Abnahme der Thonerde und des Kalkes bei gleichzeitiger Zunahme des Natrons in derselben Weise, wie bei den Plagioklasen. Folgende Beispiele, in welchen bloss die hier in Frage stehenden Bestandtheile angeführt werden, können diess erläutern:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure .	40·53	44·26	48·79	52·48	56·04	62·28
Thonerde . . .	32·72	30·37	28·16	25·56	23·92	21·67
Kalk	24·24	20·17	15·02	12·44	9·28	4·60
Natron . . . . . Kali	1·81	3·90	5·06	7·31	9·93	10·45

1. Meionit vom Vesuv, Stromeyer. 2. Skapolith von Ersby, v. Rath. 3. Sk. von Bolton, Wolff. 4. Sk. von Malsjö, Sipöcz. 5. Sk. von Bolton, Hermann. 6. Marialith von Neapel, v. Rath.

Daraus ist zu entnehmen, dass die Skapolithe gleich den Plagioklasen isomorphe Mischungen sind, indem sie aus einem calciumhaltigen Aluminium-Silicat und aus einem natriumhaltigen Aluminium-Silicat in wechselnden Verhältnissen bestehen, dass also, wenn vorläufig von Chlor abgesehen wird, die Existenz zweier Verbindungen anzunehmen ist, welche die Verhältnisse

$$h\,SiO_2 . k\,Al_2O_3 . l\,CaO$$
$$p\,SiO_2 . q\,Al_2O_3 . r\,Na_2O$$

darbieten.

---

[1] Poggendorff's Ann. Bd. 89, pag. 26.

Die Ähnlichkeit geht aber noch weiter. Es lässt sich zeigen, dass bei den Skapolithen das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Thonerde dasselbe ist, wie bei den Feldspathen. Die Skapolithe verhalten sich nämlich so, als ob sie zum grössten Theile aus Plagioklas-Substanz, zum kleineren Theile aber aus einer Beimischung bestünden, welche frei von Silicium und Aluminium ist und ungefähr 7 Procent ausmacht. Diese zugemischte Substanz enthielte Ca, Na, Cl etc.

Berechnet man sich also eine Mischung, in welcher 93 Procent von irgend einem Plagioklas enthalten sind, so erhält man für Silicium und Aluminium Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Skapolithes entsprechen. Dies zeigen folgende Beispiele, welche zuerst eine bestimmte Plagioklasmischung nach der von mir gewählten Bezeichnung[1] angeben, dann aber das Resultat der Rechnung nach der Multiplication mit 0·93 anführen. Damit sind hierauf je zwei Skapolithanalysen bezüglich der Kieselsäure und Thonerde verglichen.

	An_6Ab	umg.	1.	2.
Kieselsäure...	46·5	43·2	43·36	42·07
Thonerde	34·6	32·2	32·09	31·71
	An_3Ab	u.	3.	4.
Kieselsäure...	49·1	45·7	45·13	45·79
Thonerde	32·8	30·5	29·83	30·11
	An_2Ab	u.	5.	6.
Kieselsäure...	51·2	47·6	48·79	48·34
Thonerde	31·4	29·2	28·16	29·09
	An_4Ab_3	u.	7.	8.
Kieselsäure...	53·6	49·9	49·88	49·20
Thonerde	29·8	27·7	27·02	27·30
	AnAb	u.	9.	10.
Kieselsäure...	55·4	51·5	50·91	50·04
Thonerde	28·5	26·5	25·81	25·68
	An_3Ab_4	u.	11.	12.
Kieselsäure...	57·3	53·3	52·65	52·48
Thonerde	27·3	25·4	25·32	25·56

[1] Diese Berichte Bd. 50, pag. 588.

	$AnAb_2$	u.	13.	14.
Kieselsäure...	59·7	55·5	54·86	54·70
Thonerde	25·6	23·8	22·45	23·80

	$AnAb_8$	u.	15.
Kieselsäure...	65·6	61·0	62·28
Thonerde	21·7	20·2	21·67

1. Meionit vom Vesuv, Neminar. 2. Me. vom Vesuv, Wolff. 3. Me. von Laach, v. Rath. 4. Skapolith von Bolton, Stadtmüller. 5. Sk. von Bolton, Wolff. 6. Sk. von Bolton, Petersen. 7. Sk. von Malsjö, Wolff. 8. Sk. von Obernzell, Schafhäutl. 9. Sk. von Arendal, Wolff. 10. Sk. v. Malsjö, v. Rath. 11. Sk. von Gouverneur, Sipöcz. 12. Sk. von Malsjö, Sipöcz. 13. Sk. von Ripon, Adams. 14. Mizzonit vom Vesuv, v. Rath. 15. Marialith von Neapel, v. Rath.

Damit ist erwiesen, dass in beiden Silicaten, welche in den Skapolithen enthalten sind, das Verbindungsverhältniss von Kieselsäure und Thonerde dasselbe ist, wie im Plagioklas, dass also:

$$h : k = 2 : 1 \qquad \text{und} \qquad p : q = 6 : 1.$$

Die Skapolithe zeigen ferner in den Verbindungszahlen ein constantes Verhältniss zwischen Thonerde und der Summe von Kalk und Natron. Um dies zu zeigen, kann man jedoch nicht alle Analysen verwenden, weil die Fehler mancher Beobachtungen sehr gross und bei den einzelnen Beobachtern ungleich sind, folglich durch Summirung mehrerer Posten, hier durch Summirung der Zahlen für Kalk, Natron, Kali, die Fehlersumme nicht selten so gross wird, dass dadurch jede Gesetzmässigkeit verdeckt erscheint. Ich wähle daher zuerst jene Beobachtungen aus, welche an vorzüglichem, von mir selbst ausgesuchtem Materiale nach derselben Methode im Laboratorium des Herrn Professor Ludwig angestellt wurden. Für die Rechnung ist zu bemerken, dass unter Na_2O auch die gefundene Menge von K_2O zu verstehen sei.

a) Meionit von Vesuv. *b)* Skapolith von Gouverneur. *c)* von Malsjö. *d)* von Arendal, die letzteren drei Analysen von Sipöcz.

	Si_2O	:	Al_2O_3	:	$CaO+Na_2O$		Al_2O_3	:	$CaO+Na_2O$
a)	7·23	:	3·12	:	4·13	oder	3	:	3·98
b)	8·78	:	2·46	:	3·26	„	3	:	4·00
c)	8·75	:	2·53	:	3·35	„	3	:	3·97
d)	8·76	:	3·36	:	3·27	„	3	:	4·16

Daraus ergibt sich, dass sowohl bei dem kieselärmeren Meionit als auch bei den übrigen kieselreicheren Gliedern das gedachte Verhältniss genau 3 : 4 sei.

Man findet aber das gleiche Verhältniss, wenn man eine grössere Anzahl von Analysen, welche von demselben Beobachter herrühren, berechnet und das Mittel der erhaltenen Zahlen sucht. Dazu sind vor allen die zahlreichen Analysen, welche v. Rath ausführte, geeignet.[1] Werden daraus jene gewählt, welche keine grösseren Mengen von Eisen, Magnesia, Kali, Wasser, Kohlensäure angeben, welche also frischem und reinem Material entsprechen, so hat man folgende Reihe:

	SiO_2	:	Al_2O_3	:	$CaO+Na_2O$		Al_2O_3	:	$CaO+Na_2O$
Vesuv	7·09	:	3·02	:	4·33	oder	3	:	4·29
Ersby	7·38	:	2·94	:	4·20	„	3	:	4·28
Laach	7·52	:	2·90	:	4·01	„	3	:	4·14
Pargas....	7·58	:	3·05	:	3·59	„	3	:	3·53
Baikalsee .	7·92	:	2·77	:	4·00	„	3	:	4·33
Malsjö	8·34	:	2·49	:	3·63	„	3	:	4·37
Gouverneur	8·71	:	2·33	:	3.54	„	3	:	4·56
Mizzonit...	9·12	:	2·31	:	3·43	„	3	:	4·45
Marialith ..	10·46	:	2·12	:	2·45	„	3	:	3·59
						Mittel:	3	:	4·17

Während bei dem Plagioklas das zuvor besprochene Verhältniss 1 : 1 ist, erscheint dasselbe beim Skapolith davon verschieden, nämlich 3 : 4. Nunmehr lässt sich aber folgender Schluss ziehen: Wenn in Mineralen, welche wechselnde Mischungen eines calciumhaltigen und eines natriumhaltigen Silicates sind, das Verhältniss der Thonerde zur Summe von Kalk und

[1] Pogg. Ann. Bd. 90, pag. 82, pag. 288; Bd. 109, pag. 254; Bd. 119. pag. 262. Zeitschr. geol. Ges., Bd. 18, pag. 635.

Natron 3 : 4 ist, so muss auch im ersten Silicate das Verhältniss der Thonerde zum Kalk, ebenso im zweiten Silicate das Verhältniss der Thonerde zum Natron 3 : 4 sein. Folglich hat man:

$$k : l = 3 : 4 \text{ und } q : r = 3 : 4$$

Die Verbindungsverhältnisse sind demnach:

im ersten Silicate: $6SiO_2 : 3Al_2O_3 : 4CaO$
im zweiten Silicate: $18SiO_2 : 3Al_2O_3 : 4Na_2O$.

Anstatt den eben durchmessenen längeren Weg zu betreten, kann man diese Verbindungsverhältnisse auch durch ein kürzeres Verfahren, welches ich schon bei der Untersuchung der Glimmergruppe eingeschlagen habe, ermitteln.

In diesem Falle werden je zwei Analysen, welche weit auseinanderliegenden Mischungen entsprechen, einer Subtraction unterworfen, wodurch immer die Zahlen für das eine Silicat eliminirt werden. [1]

---

[1] Wenn in dem einen Skapolith das calciumhaltige und das natriumhaltige Silicat so gemischt sind, dass im Durchschnitte auf u Molekel des ersteren v Molekel des zweiten kommen, so sind die Verbindungszahlen, welche sich aus der Analyse ergeben, in dem Verhältniss:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	
$(hu + pv)$	$(ku + qv)$	lu	rv	..... I.

Wenn ferner in einem zweiten Skapolith die beiden Silicate in dem Verhältniss $x : y$ gemischt sind, so ergibt die Analyse das Verhältniss:

$$(hx + py) : (kx + qy) : lx : ry \text{.....II.}$$

Wird nun die letztere Zahlenreihe mit jenem Factor multiplicirt, welchen man bei der Division der Zahl für Na_2O in I durch die Zahl für Na_2O in II erhält und welcher $\frac{v}{y}$ ist, so ergibt sich das Verhältniss:

$$\left(\frac{hvx}{y} + pv\right) : \left(\frac{kvx}{y} + qv\right) : \frac{lvx}{y} : rv \text{.....III}$$

und es liefert den Unterschied der Zahlen unter I und III das gesuchte Verbindungsverhältniss für das erste Silicat, nämlich:

$$h : k : l$$

Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass die Beobachtungsfehler ungemein gering sind oder sich zugleich eliminiren.

Als erstes Beispiel wähle ich die früher mit *a)* und *b)* bezeichneten Zahlen, welche den Meionit vom Vesuv und den Skapolith vom Gouverneur betreffen. Diese ergeben die Verbindungszahlen.

	SiO_2		Al_2O_3		CaO		Na_2O
a	7·23	:	3·12	:	3·83	:	0·30
b	8·78	:	2·46	:	2·02	:	1·24

Wird die zweite Zahlenreihe mit dem Factor 0·242 multiplicirt, wodurch das Verhältniss keine Änderung erleidet, und werden die so erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden unter *a* verglichen, so ergibt sich als Differenz die Reihe unter *Me*.

	SiO_2		Al_2O_3		CaO		Na_2O
a	7·22	:	3·12	:	2·83	:	0·30
0·242 *b*	2·12	:	0·60	:	0·49	:	0·30
Me	5·10	:	2·52	:	3·34	:	—

Dieses Verhältniss ist aber 2·02 : 1 : 1·33, folglich fast genau $6SiO_2 : 3Al_2O_3 : 4CaO$ entsprechend.

Wenn ferner das Verhältniss *a* mit 0·528 multiplicirt und das Resultat mit den Zahlen unter *b* verglichen wird, so ergibt sich als Differenz die Zahlenreihe unter *Ma*:

	SiO_2		Al_2O_3		CaO		Na_2O
b	8·78	:	2·46	:	2·02	:	1·24
0·528*a*	3·82	:	1·64	:	2·02	:	0·16
Ma	4·96	:	0·81	:	—	:	1·08

Ebenso erhält man durch Multiplication der Zahlenreihe I mit einem Factor, welchen die Division der Zahl für CaO in II durch die entsprechende Zahl in I liefert und welche $\frac{x}{a}$ ist, ein Verhältniss IV, das nach Subtraction von jenem unter II auf Zahlen führt, welche das Verbindungsverhältniss:

$$p : q : r$$

für das zweite Silicat ergeben.

Dieses Verhältniss ist aber 6·10 : 1·00 : 1·33, welches fast genau $18SiO_2 : 3Al_2O_3 : 4Na_2O$ entspricht.

Nach dem gleichen Verfahren können Analysen, welche v. Rath ausführte, der Berechnung unterworfen werden.

Nimmt man das Mittel der Zahlen für die Meionite vom Vesuv und von Laach unter *e*), das Mittel für den Mizzonit und den Marialith unter *f*) in Rechnung:

	SiO_2		Al_2O_3		CaO		Na_2O
e)	7·31	:	2·97	:	3·60	:	0·45
f)	9·78	:	2·22	:	1·20	:	1·72

so erhält man aus der letzteren Reihe nach Multiplication mit 0·262 die Zahlen:

2·56 : 0·58 : 0·31 : 0·45

welche mit *e* verglichen, die Differenz

4·75 : 2·39 : 3·29 : --

liefern, entsprechend den Zahlen 2 : 1 : 1·37, also fast genau 6 : 3 : 4.

Ferner gibt die Reihe *e* nach Multiplication mit 0·333 das Verhältniss:

2·43 : 0·99 : 1·20 : 0·15

das mit *f* verglichen zu dem Resultate:

7·35 : 1·23 : 1·57

führt, welches fast genau den Zahlen 6 : 1 : 1·3 entspricht.

Bisher wurden die beiden im Skapolith enthaltenen Silicate so betrachtet, als ob sie reine Sauerstoffverbindungen wären. Es hat sich jedoch gezeigt, dass auch Chlor in erheblicher Menge vorhanden sei und durch den Vergleich des Meionits mit den Skapolithen, deren Chlorgehalt bestimmt worden ist, hat sich ergeben, dass das Chlor an das Natriumsilicat gebunden sein müsse, so dass in diesem ein Theil des Sauerstoffes durch Chlor ersetzt erscheint.

Nunmehr ist noch zu bestimmen in welchem Verhältniss das Chlor zu den übrigen Componenten dieses Silicates stehe. Dazu

eignen sich bloss jene Analysen, welche viel Chlor und wenig Schwefelsäure angeben, da eine grössere Menge der schwefelsäurehaltigen Verbindung jenes Verhältniss stören muss. Demnach sind zu benutzen:

	Na		Cl		SO_3
Ripon	2·94	:	0·68	:	0·10
Gouverneur	2·48	.	0·60	:	0·02
Malsjö	2·27	:	0·48	:	0·07
Mittel	2·56	:	0·59	:	0·06

Hieraus ergibt sich das Verhältniss Na : Cl = 4 : 1.

Da nun früher für das natriumhaltige Silicat ohne Rücksicht auf Chlor das Verhältniss $18SiO_2 : 3Al_2O_3 : 4Na_2O$ gefunden wurde, so hat man jetzt $18SiO_2 : 3Al_2O_3 : 3Na_2O : Na_2Cl_2$.

Nun wäre noch zu entscheiden, in welchem Verhältniss die Schwefelsäure und die Kohlensäure zu den übrigen Elementen stehen. Da jedoch bisher keine Analysen ausgeführt wurden, welche Schwefelsäure in grösserer Menge angeben, so lässt sich über die entsprechende Verbindung noch nichts bestimmen. Da mir ferner bezüglich der kohlensäurehaltigen Skapolithe bloss eine einzige vollständige Analyse (Skapolith von Rossie nach Sipöcz) vorliegt, so kann ich auch keine Rechnung durchführen, die erkennen liesse, mit welchem Silicat die Kohlensäure verbunden sei und welches Mengenverhältniss hier walte. Einen Versuch in der letzteren Richtung werde ich später anführen.

Mit Sicherheit ist also bis jetzt bloss eine Reihe von Skapolithmineralen erkannt, deren Glieder als Chlorskapolithe zu bezeichnen wären. Ein eigentlicher Schwefelsäureskapolith ist bis jetzt nicht gefunden. Kohlensäureskapolithe scheinen öfters untersucht worden zu sein, sind jedoch mit Ausnahme des einzigen vorbezeichneten Falles nicht vollständig analysirt worden.

Zusammensetzung der beiden Silicate.

Nach dem früher Gesagten stellen sich die Minerale der Skapolithreihe als Mischungen zweier Substanzen dar, von welchen die eine in manchen Meioniten fast rein auftritt und daher mit dem Namen Meionit bezeichnet werden kann, während

die andere den grössten Theil des Marialithes ausmacht und demnach mit dem Namen Marialith belegt werden mag.

Aus den ermittelten Verhältnissen ergibt sich nun für das erstere Silicat die kleinste Formel: $Si_6Al_6Ca_4O_{25}$, für das zweite hingegen $Si_9Al_3Na_4O_{24}Cl$. Um den Vergleich mit anderen Verbindungen leichter durchführen zu können, wird es indess von Vortheil sein, die Formeln zu verdoppeln und diese Grössen einstweilen als Moleculargewichte zu betrachten:

Meionit ..... $Si_{12}\ Al_{12}\ Ca_8\ O_{50}$ = 1786 .... *Me*
Marialith ..... $Si_{18}\ Al_6\ Na_8\ O_{48}\ Cl_2$ = 1692 .... *Ma*

Die percentische Zusammensetzung der beiden Substanzen berechnet sich wie folgt:

	Meionit-S.	Marialith-S.
Silicium	18·81	29·79
Aluminium	18·48	9·75
Calcium	17·92	—
Natrium	—	10·87
Sauerstoff.....	44·79	45·39
Chlor	—	4·20
	100	100

Wenn die Formeln der beiden Silicate verglichen werden, so zeigt sich, dass die Zahl der Atome Silicium und Aluminium zusammen genommen in dem einen so gross ist wie in dem anderen, ferner, dass die Zahl der Calciumatome in dem einen so gross ist wie die Zahl der Natriumatome in dem zweiten. Diese Analogie ist genau dieselbe, welche sich beim Vergleich der beiden Substanzen, welche die Plagioklase bilden, herausgestellt hat. Bei den Skapolithen besteht aber noch eine Analogie, welche neu ist, indem sich zeigt, dass die Zahl der Sauerstoffatome in der ersten Substanz gleich ist der Zahl der Atome Sauerstoff und Chlor zusammengenommen in der zweiten.

Obwohl also die beiden Silicate qualitativ erheblich verschieden sind, so zeigen sie doch eine atomistische Gleichartigkeit. In dieser sehe ich einen, wenngleich nicht den einzigen Grund der Isomorphie beider Verbindungen.

REGISTER.

REGISTER.

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Abeles, M.: Über Secretion aus der überlebenden durchbluteten Niere. 325.
Andreasch, Rudolf: Über die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen. 131.
— und Rich. **Maly,** siehe Maly und Andreasch.
Arche, A.: Über den Cerit und dessen Aufarbeitung auf Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen. 913.
Auer v. Welsbach, Carl: Über die Erden des Gadolinits von Ytterby. 630.

B.

Barth, L. und J. **Schreder:** Über das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol. 176.
— und H. **Weidel:** Über die Oxydation des Morphins. (Vorläufige Mittheilung.) 700.
Bauer, R.: Über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$. 341.
— Zur Kenntniss der Pimelinsäure. 345.
Benedikt, Rudolf: Über Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols. (Dritte Abhandlung.) 223.
— und M. **v. Schmidt:** Notizen über Halogenderivate. 604.
Blaas, J.: Über Römerit, Botryogen und natürlichen Magnesia-Eisenvitriol. 833.
— Römerit. Kryst. Best. 835—843, 846.
— Botryogen. Kryst. Best. 845—846.
— Magnesia-Eisenvitriol natürlicher. 847.
Böcker, F. und E. **Meissl,** siehe Meissl und Böcker.
Brezina, A.: Kryst. Best. des Acetylpicamar und des Dibromacetylpicamar. 492—493.
— Kryst. Best. des neutralen Pseudophenanthrolin-Chlorhydrats. 574 bis 575.
— Kryst. Best. des Dijodmethyl-Pseudophenanthrolins. 576—577.
— Kryst. Best. der salzsauren Meta-Dipyridildicarbonsäure. 589.
Brücke, Ernst: Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaction. 203.
Brukner, Bruno: Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner. 889.

C.

Cobenzl, A. und Zd. H., **Skraup,** siehe Skraup und Cobenzl.

D.

Dafert, F. W.: Über eine neue Bildungsweise des Amylbenzols. 153.
— Studien über Perjodide. 496.
— Derivate des Amylbenzols. 616.
Ditscheiner, L.: Kryst. Best. des Trichlorphenolchlor. 234.
— Kryst. Best. der Amidoresorcinsulfosäure. 614.

E.

Emich, Friedrich: II. Die antiseptische Wirkung der Gallensäuren, ihr Verhalten zu geformten und ungeformten Fermenten. 108.
— Über Äthylbiguanid und dessen Verbindungen. 395.
— Beiträge zur Kenntniss des Biguanids. 409.
— und Richard **Maly,** siehe Maly und Emich.
Etti, C.: Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren. 512.
Exner, S.: Physiologische Wirkungen des Nicotidins. 599—602.

F.

Fleissner, F. und E. **Lippmann,** siehe Lippmann und Fleissner.
Fossek, Wilhelm: Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds. 660.
— Über ein dem Hydrobenzoïn analoges Derivat des Isobutyraldehyds. 663.
Freydl, Julian: Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk. 149.

G.

Goldschmiedt, Guido: Über die Zersetzungsproducte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation. 121.
— Zur Kenntniss der Destillationsproducte des paraoxybenzoësauren Kalks. 127.
— Über das Pyrenchinon. I. Abhandlung. 309.
— Über Papaverin. (Vorläufige Mittheilung.) 704.
— und Rudolf **Wegscheider:** Über Derivate des Pyrens. 237.

H.

Habermann, J.: Über das Arbutin. 753.
— Über einige basische Sulfate. (Vorläufige Mittheilung.) 787.
Haitinger, Ludwig: Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium. 165.
— und Ad. **Lieben,** siehe Lieben und Haitinger.
Hazura, K.: Über Nitroresorcinsulfosäure. 610.

REGISTER.